

**Phasengleichgewichte in binären und ternären
wässrigen Systemen bei hohen Temperaturen
und Drücken**

Rainer Jockers

**Von der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum genehmigte
Dissertation**

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 10. 1976

Referent : Prof. Dr. G. M. Schneider

Korreferent : Prof. Dr. G. Findenegg

**Phasengleichgewichte in binären und ternären
wässrigen Systemen bei hohen Temperaturen
und Drücken**

Rainer Jockers

Von der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum genehmigte
Dissertation

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 10. 1976

Referent : Prof. Dr. G. M. Schneider

Korreferent : Prof. Dr. G. Findenegg



INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Zusammenfassung	1
1. <u>Einleitung</u>	4
2. <u>Meßapparatur und Meßmethode</u>	9
2.1. Meßprinzip	9
2.2. Meßautoklav	10
2.3. Druckerzeugung und -messung	15
2.4. Heizung und Temperaturmessung	18
2.5. Reinigung der Substanzen	19
2.6. Reinigen und Füllen der Meßzelle	19
2.7. Experimentelle Ermittlung der $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ (Isoplethen)	21
3. <u>Meßergebnisse</u>	23
3.1. Phasengleichgewichte für wäßrige Lösun- gen von Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol	23
3.1.1. Das System Fluorbenzol - Wasser	23
3.1.2. Das System 1,4-Difluorbenzol - Wasser	27
3.2. Phasengleichgewichte für wäßrige Lösun- gen von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, cis-Decahydronaphthalin und trans-Deca- hydronaphthalin	30
3.2.1. Das System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser	30
3.2.2. Die Systeme cis- bzw. trans-Decahydro- naphthalin - Wasser	33

3.2.3.	Das ternäre System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - trans-Decahydronaphthalin - Wasser	38
4.	<u>Diskussion</u>	50
4.1.	Vergleich des Phasenverhaltens der binären Mischungen von Benzol, Fluorbenzol oder 1,4-Difluorbenzol mit Wasser	51
4.2.	Vergleich des Phasenverhaltens der binären Mischungen von Naphthalin, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin oder trans-Decahydronaphthalin mit Wasser	61
4.3.	Das ternäre System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Decahydronaphthalin - Wasser	66
4.4.	Vergleichende Betrachtung des Phasenverhaltens binärer wässriger Systeme - Versuch einer Systematik	73
4.4.1.	Kugelförmige Moleküle	81
4.4.2.	Aromaten	82
4.4.3.	Aliphaten	83
4.4.4.	Der Übergang vom aromatischen zum aliphatischen Charakter	85
4.4.5.	Schlußfolgerungen	86
5.	<u>Tabellen der Meßwerte</u>	91
	Literaturverzeichnis	113
	Verzeichnis der Abbildungen	117
	Verzeichnis der Lieferfirmen	121

Zusammenfassung

Die Flüssig-Flüssig- und Flüssig-Gas-Phasengleichgewichte der binären wäßrigen Mischungen von Fluorbenzol, 1,4-Difluorbenzol, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, cis- und trans-Decahydronaphthalin sowie des ternären Systems Wasser - 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - trans-Decahydronaphthalin wurden zwischen 280°C und 420°C und bis maximal 3800 bar untersucht. Für diese Messungen wurde eine von Alwani und Schneider entwickelte Hochdruck-Hochtemperatur-Meßzelle aus Nimonic mit magnetischer Rührung verwendet; die Phasenübergänge konnten dabei durch ein Saphirfenster beobachtet werden.

Aus den Meßdaten wurden die am kritischen Punkt des Wassers beginnenden Äste der kritischen Kurven für die Systeme Fluorbenzol - Wasser und 1,4-Difluorbenzol - Wasser bestimmt. Sie laufen zunächst zu tieferen Temperaturen und Drücken, gehen bei 294°C und 250 bar (Fluorbenzol - H₂O) bzw. 293°C und 270 bar (1,4-Difluorbenzol - H₂O) durch ein Temperaturminimum und steigen dann steil zu wachsenden Temperaturen und Drücken hin an. Kritische Kurven dieses Typs werden als Gas-Gas-Gleichgewichte 2. Art bezeichnet.

Bei den Systemen 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser, cis-Decahydronaphthalin - Wasser und trans-Decahydronaphthalin - Wasser tritt jeweils ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht auf, dessen kritische Kurve an einem kritischen Endpunkt auf

der Dreiphasenlinie 11g beginnt und zu hohen Temperaturen und Drücken hin ansteigt. Die beiden Isomeren des Decahydronaphthalins mischen sich mit Wasser vollkommen gleichartig. Die kritische Kurve des Flüssig-Gas-Gleichgewichts verläuft bei diesen Systemen anscheinend ununterbrochen direkt zwischen den kritischen Punkten der reinen Substanzen.

Nach den Messungen am ternären System ergibt eine Zugabe von trans-Decahydronaphthalin zum binären System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser immer eine Verschlechterung der gegenseitigen Mischbarkeit, was bei Zugabe von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin zum anderen binären System nur im wasserarmen Gebiet geschieht; im wasserreichen Gebiet ergibt sich nämlich eine Verbesserung der Löslichkeit von Kohlenwasserstoff in Wasser. Eine Druckerhöhung oder eine Temperatursenkung begünstigen immer die Entmischung im Meßbereich der Arbeit.

Das Mischungsverhalten der binären wäßrigen Systeme von Benzol, Fluorbenzol oder 1,4-Difluorbenzol wird miteinander verglichen, ebenso das der binären wäßrigen Systeme von Naphthalin, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin oder Decahydronaphthalin.

Eine Übersicht der bisher untersuchten binären wäßrigen Systeme von Nichtelektrolyten wird gegeben und gezeigt,

daß offenbar sowohl das Vorhandensein von π -Elektronen im Kohlenwasserstoff als auch dessen Molekülgröße von ausschlaggebender Bedeutung auf die Lage des steil ansteigenden Astes der kritischen Kurve in der $p(T)$ - Projektion sind. Die vom Kreglewski-Parameter D^2 abgeleitete Größe $\frac{D^2}{V_c}$ gibt innerhalb bestimmter Molekülgruppen (Substanzen mit oder ohne C-C-Doppelbindung) die experimentell gefundene Reihenfolge der kritischen Kurven richtig wieder.

1. Einleitung

Schon 1894 wurden von van der Waals (1) für binäre Systeme Zweiphasengleichgewichte oberhalb der kritischen Temperatur der reinen schwerer flüchtigen Komponente vorausgesagt. Erst Kritschewski und Bolschakow (2) konnten 1940 das Auftreten einer solchen "Entmischung in der Gasphase" am System $\text{NH}_3 - \text{N}_2$ experimentell bestätigen. Seitdem sind solche Entmischungserscheinungen bei vielen weiteren Systemen gefunden worden.

In Abbildung 1 sind die dabei auftretenden möglichen beiden Arten dieser Phasengleichgewichte schematisch dargestellt. Bei Gas-Gas-Gleichgewichten 1. Art steigt der vom kritischen Punkt der höher siedenden Komponente ausgehende Ast der kritischen Kurve direkt zu höheren Temperaturen und Drücken hin an. Bei Gas-Gas-Gleichgewichten 2. Art durchläuft diese kritische Kurve zunächst ein Temperaturminimum, um sich danach ebenfalls zu steigenden Temperaturen und Drücken zu wenden. Rechts der kritischen Kurve sind die beiden Stoffe unbeschränkt miteinander mischbar. Der andere Zweig der kritischen Kurve verläuft in beiden Fällen vom kritischen Punkt der tiefer siedenden Komponente zu einem kritischen Endpunkt auf der Dreiphasenlinie llg, wo zwei flüssige und eine gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht stehen. Den steil ansteigenden Ast kann man als kritische Kurve einer Flüssig-Flüssig-Entmischung

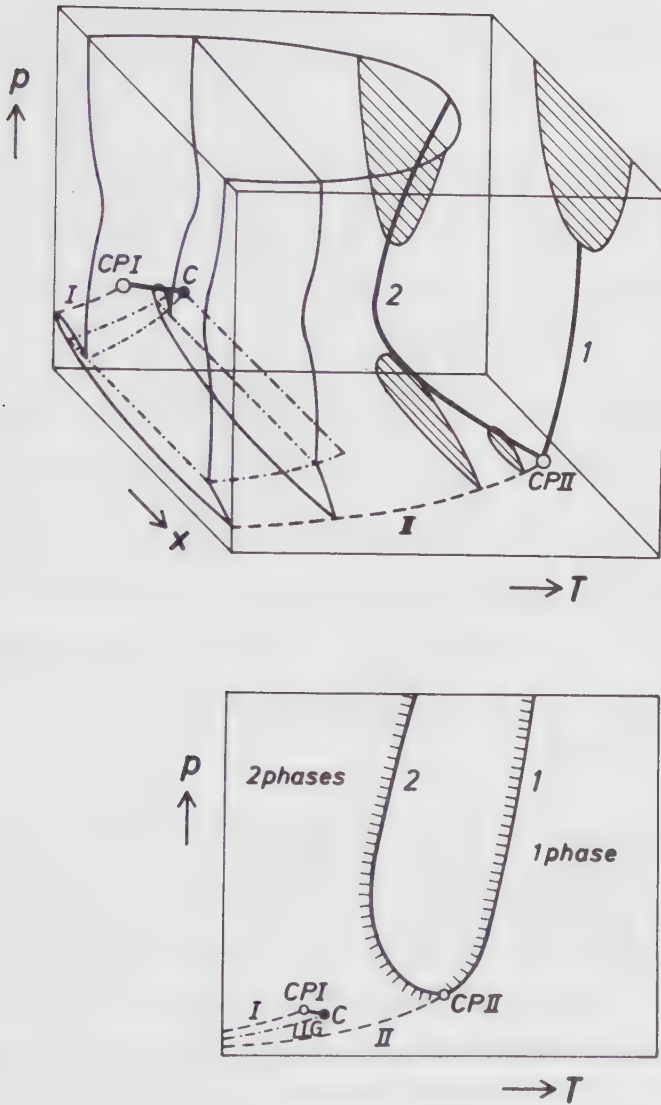


Abb. 1 : Gas-Gas-Gleichgewichte 1. und 2. Art,
schematische Darstellung

interpretieren, während die beiden flach verlaufenden Teilstücke als unterbrochene kritische Kurve eines Flüssig-Gas-Gleichgewichtes zu verstehen sind.

Es gibt nun außerdem die Möglichkeit, daß im System eine ununterbrochene kritische Kurve Flüssigkeit-Gas auftritt, die direkt vom kritischen Punkt der einen Komponente zum anderen verläuft. Außerdem tritt getrennt davon bei tieferen Temperaturen die steil ansteigende kritische Entmischungskurve für das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht auf, die an einem kritischen Endpunkt auf der Dreiphasenlinie llg endet (Abbildung 2) . In wäßrigen Systemen wurde dieser Fall zuerst von Alwani (3) für Naphthalin - Wasser gefunden. Damit war gezeigt worden, daß entsprechend der Hypothese von Schneider (4) auch in binären wäßrigen Systemen die Verdampfungs- und Entmischungsgleichgewichte sich überlagern und ineinander übergehen können.

In dieser Arbeit sollten einige Untersuchungen Hinweise darauf ergeben, inwiefern das Vorhandensein von Fluor oder von C-C-Doppelbindungen in einer Substanz deren Mischbarkeit mit Wasser bei hohen Temperaturen und Drücken beeinflußt. Dafür wurden einerseits Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol und andererseits 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin sowie die beiden Isomeren von Decahydronaphthalin ausgewählt. Beim Vergleich zum Beispiel von Benzol mit Cyclohexan hatte sich ja ergeben, daß die kritische Kurve des Cyclohexan-

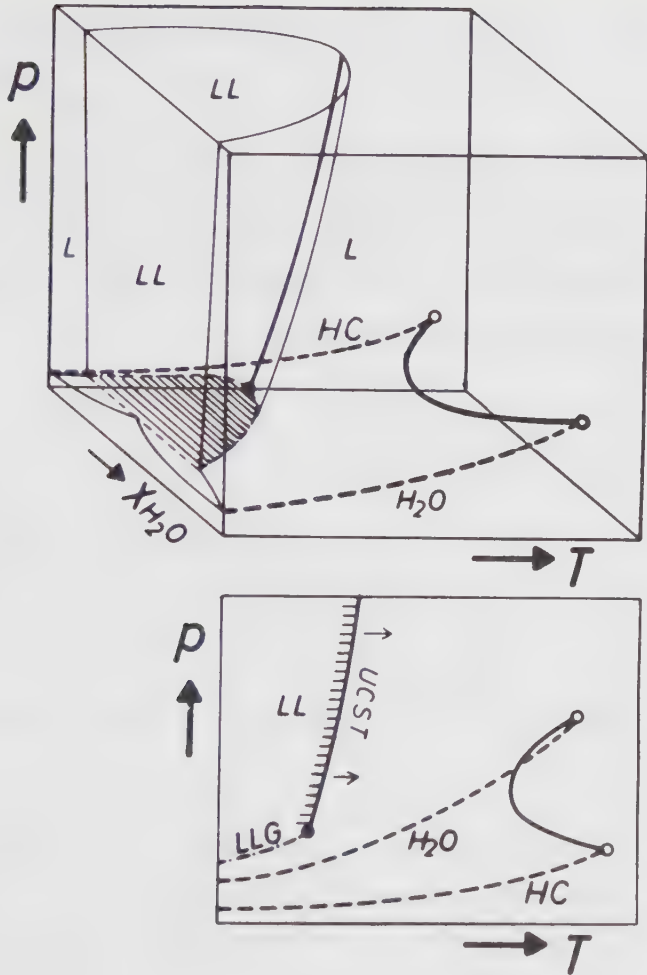


Abb. 2 : Kritische Kurven Flüssig-Flüssig und Flüssig-Gas

Wasser - Systems bei wesentlich höheren Temperaturen liegt (5) als die des Benzol - Wasser - Systems (3) .

Außerdem sollte zur Klärung der Frage beigetragen werden, in wie weit die physikalischen Eigenschaften der reinen Stoffe bei wäßrigen Systemen zur Erklärung der Lage der entsprechenden kritischen Kurven in der $p(T)$ - Projektion herangezogen werden können.

2. Meßapparatur und Meßmethode

2.1. Meßprinzip

In der Literatur werden mehrere Methoden beschrieben, Phasengleichgewichte in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu bestimmen (6) . Bei dieser Arbeit wurde die synthetische Methode verwendet.

Hierbei wird eine Mischung bekannter Zusammensetzung im Autoklaven bei geeigneter Wahl von Druck und Temperatur homogenisiert. Nun wird bei konstantem Druck die Temperatur beziehungsweise bei konstanter Temperatur der Druck so lange geändert, bis mehrere Phasen auftreten, was optisch bestimmt wird. Man beobachtet dabei eine Trübung beziehungsweise Bläschen oder Tröpfchen. Auf diese Art wird die Entmischungstemperatur in Abhängigkeit vom Druck bestimmt.

Bei diesem Meßprinzip entfallen die Schwierigkeiten der analytischen Methode: Probeentnahme der getrennten Phasen (Störung des Gleichgewichts) und quantitative Analyse der Zusammensetzung können nämlich zu erheblichen Fehlern führen. Bei ternären Systemen muß man allerdings den Nachteil in Kauf nehmen, keine Aussagen über den Verlauf der Konnoden machen zu können.

2.2. Meßautoklav

Abbildung 3 zeigt die von Alwani und Schneider (3) entwickelte optische Hochtemperatur-Hochdruck-Meßzelle mit magnetischer Rührung, die etwas verbessert wurde. Die wichtigsten Daten werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

Der Zellkörper besteht aus einem zylindrischen Block mit konzentrischer Bohrung aus einem hochwarmfesten und korrosionsbeständigen Edelstahl (Nimonic 90) , der nicht ferromagnetisch ist. Auf der einen Seite ist ein Verschlußstempel, ebenfalls aus Nimonic, in die Bohrung eingepaßt und nach dem Bridgman-Prinzip mit einem Kupferring gedichtet. In seiner gehonten inneren Bohrung befindet sich ein beweglicher Kolben (Nimonic) , der mit einem O-Ring aus Viton (L1) gedichtet ist. Der im Kapillarsystem erzeugte Druck wird damit auf die zu untersuchende Mischung im Autoklaven übertragen. Ein an dem Kolben festgeschraubter versilberter Eisendraht, der ferromagnetisch ist, ragt in die Bohrung einer nichtferromagnetischen Edelstahlkapillare hinein. Über diese Kapillare ist eine Induktionsspule geschoben, welche an eine induktive Meßbrücke angeschlossen ist. Das Signal wird auf einem Schreiber registriert. Mit Hilfe dieser Anordnung wird die Stempelstellung bestimmt. Es können auch pVT - Messungen durchgeführt werden, was in dieser Arbeit jedoch nicht der Fall ist.

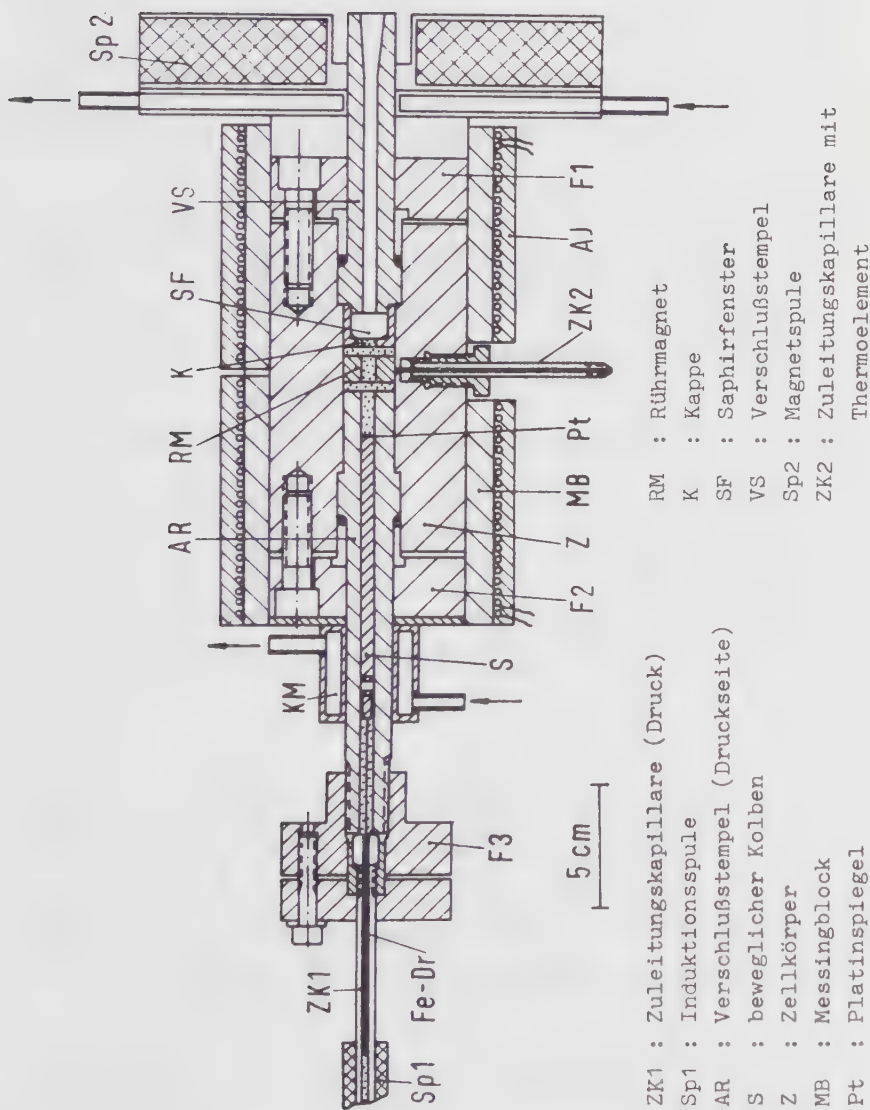


Abb. 3 : Meßzelle

Der Verschlußstempel auf der anderen Seite des Zellkörpers besteht aus einem warmfesten, korrosionsbeständigen und ferromagnetischen Edelstahl (17/4-pH) . Auf sein äußeres Ende wird eine große elektrische Spule zur Erzeugung eines Magnetfeldes aufgesetzt, die neu konstruiert wurde. Sie besteht aus einem Messingkörper, dessen Außenwände und Kern vielfach durchbohrt sind, um die mit Lack isolierte Kupferdrahtwicklung während des Versuchs mit Wasser gut zu kühlen. Dies erwies sich als erfolgreich, denn die Spule mußte nie erneuert werden. Ohne die massive Kühlung sind vorher mehrfach Kurzschlüsse aufgetreten, weil der Lack wegen der starken Wärmeentwicklung nicht mehr isolierte. Der Gleichstrom wird einem Gleichrichter (L2) entnommen. Die Stromstärke (0,6 - 1 A) wird mit Hilfe eines Schiebewiderstandes (L3) geregelt. Die Polarität des Gleichstroms wird durch einen Relaischalter gewechselt, der an einen Impulszeitgeber angeschlossen ist.

Auf der planpolierten inneren Stirnfläche des Verschlußstempels sitzt das Fenster aus synthetischem Saphir (L4), das mit einer aufschraubbaren Kappe festgehalten wird (Abbildung 4). Um das außen erzeugte Magnetfeld möglichst gut ins Zelleninnere zu führen, wurde die Kappe aus einem ferromagnetischen Stahl (17/4-pH) gefertigt, der danach getempert wurde, und ihr eine dünne Platte aus nichtmagnetischem Stahl aufgesetzt, um das Abstoßen des Rührers zu erleichtern. Die von Alwani als Dichtung zwischen Saphir und

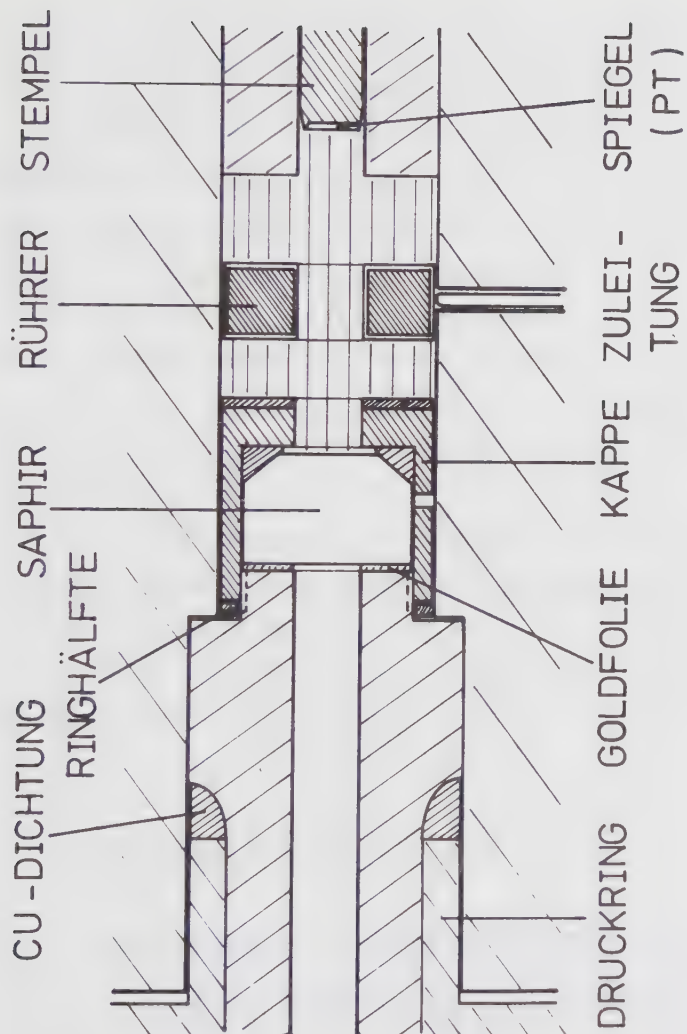


Abb. 4 : Meßraum mit Saphirfenster und Rührer

Verschlußstempel verwendete Teflonfolie wurde durch ein dünnes weichgeglühtes Goldblech von 0,2 mm Dicke ersetzt. Teflon fließt nämlich bei den hohen Temperaturen teilweise über das Fenster und verengt stark das Gesichtsfeld. Einige Male auch wurde das Teflon einfach von der Flüssigkeit im Autoklaven beiseite geschoben und die Zelle dadurch undicht. Um das nicht ausgefüllte Totvolumen zwischen Kappe und Verschlußstempel zu verringern, wird der Zwischenraum mit zwei Ringhälften aus Edelstahl ausgelegt.

Das zur Beobachtung der Phasenübergänge notwendige Licht wird über einen Hohlspiegel durch das Saphirfenster in das Innere der Zelle fokussiert und an einem Platin-Spiegel, der an der Vorderseite des druckübertragenden Stempels befestigt ist, in das Auge des Beobachters reflektiert. Während der Messungen wird die Mischung in der Zelle durch den ringförmigen Permanentmagneten wirkungsvoll durchgerührt, denn das durch Richtungsänderung des durch die Spule fließenden Gleichstroms erzeugte wechselnde Magnetfeld zieht den Magneten ruckartig axial hin und her.

Ein großes Problem stellte das Rührermaterial dar. Es war zunächst daran gedacht worden, den Temperaturbereich der Messungen über 430°C hinaus auszudehnen. Deshalb wurde ein neuartiges Material, Sm Co_5 (L5), verwendet, dessen Curie-Punkt etwas über 700°C liegt. Leider sinkt jedoch die Magnetisierung der Legierung mit steigender Temperatur rasch

ab, sodaß das Rührprinzip schon bei 350°C nicht mehr funktioniert. Letzten Endes wurde ein Ring aus Bariumferrit (L6) verwendet. Dieses Material weist eine Curie-Temperatur von etwa 450°C auf. Es hat den Vorteil, die zum Vergolden nötigen Lötarbeiten bei Temperaturen von etwa 700°C ohne Gefügeänderungen zu überstehen, da es bei 1300°C durch Sintern hergestellt wird. Der goldverkleidete Ring wird durch ein Magnetfeld von 8000 Gauß leicht wieder remagnetisiert. Bei den im Institut vorhandenen Stahlmagneten, die wegen höherer Curie-Temperaturen in Frage gekommen wären, traten hierbei große Schwierigkeiten auf.

Seitlich am Autoklaven ist eine Zuleitungskapillare angebracht, durch die ein Stahlmantelthermoelement zur Bestimmung der Temperatur geführt wird. Über ein gekühltes T-Stück kann durch diese Zuführung die Zelle gefüllt und entleert werden.

2.3. Druckerzeugung und -messung

Die Gesamtapparatur wird schematisch in Abbildung 5 gezeigt. Auf der linken Seite erkennt man Druckerzeugung, -übertragung und -messung, rechts den Meßautoklaven im Heizblock.

Der Druck wird mit einer Spindelpresse (L7) in Öl erzeugt. Man erreicht so Drücke bis zu 4000 bar, wofür die gesamte Ap-

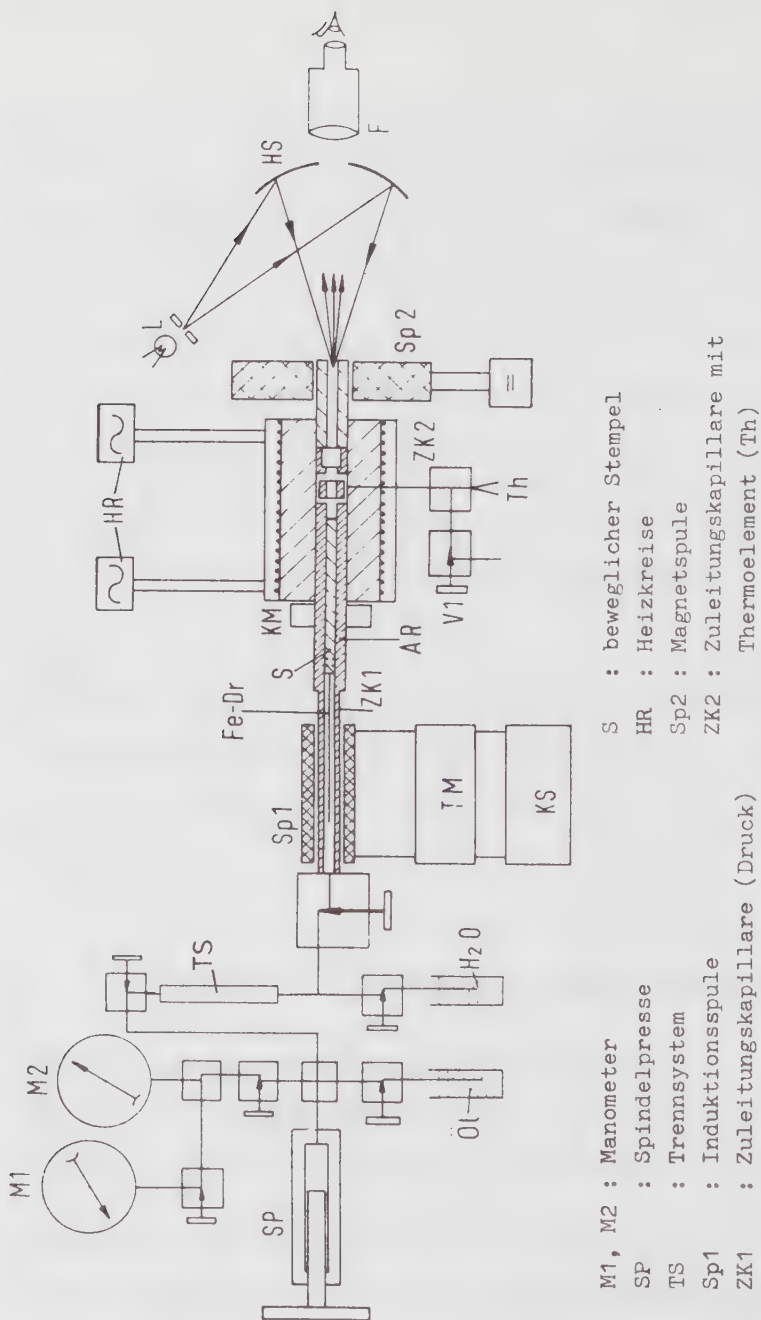


Abb. 5 : Schematischer Aufbau der Gesamtapparatur

paratur ausgelegt ist. Da wäßrige Systeme vermessen werden, wird der Druck auf Wasser übertragen. Dazu dient ein etwa 70 cm langes senkrecht stehendes Stahlrohr (L7), das mit Wasser gefüllt ist. Der obere Anschluß führt zur Spindel- presse und der untere über ein mit Wasser gefülltes Kapil- larsystem zum Autoklaven. Von Zeit zu Zeit wird das Rohr entleert, gereinigt und wieder mit Wasser gefüllt. Diese Vorrichtung erwies sich als praktisch und weniger empfind- lich als das von Alwani verwendete Trennsystem.

Der Druck wird mit den beiden Manometern (L8) M1 (Druck- bereich 0-1000 bar) und M2 (Druckbereich 0-6000 bar) sowie mit einer Druckmeßdose (L9 / Druckbereich 0-4200 bar) be- stimmt. Letztere arbeitet nach dem Prinzip, daß sich der elektrische Widerstand eines Dehnungsmeßstreifens mit dem Druck ändert. Das elektrische Signal des Meßwertaufnehmers wird nach Verstärkung auf einem Schreiber registriert. Die angezeigte Spannung ist linear vom Druck abhängig.

Sowohl der Druckaufnehmer als auch die beiden Manometer wur- den mehrfach mit einer Druckwaage (L10) geeicht. Die Druckmessung ist oberhalb von 1000 bar mindestens auf ± 10 bar genau, unterhalb von 1000 bar auf ± 2 bar.

2.4. Heizung und Temperaturmessung

Zur Temperierung wird die Zelle in einen zylindrischen, in der Mitte halbierten Messingblock gesteckt, der mit Heizdraht umwickelt ist. Die Beheizung der Zelle erfolgt durch zwei getrennte elektrische Heizkreise - je einer auf jedem Messingblock -, deren Temperatur getrennt geregelt wird. Der Sollwert wird an einem Temperaturmeßgerät (L11) vorgegeben und mit Hilfe eines in der Zylinderwand steckenden Eisen-Konstantan-Thermoelementes (L12) sowie eines Reglers (L11) eingestellt. Die Temperatur im Zelleninneren wird durch ein weiteres Chromel-Alumel-Stahlmantelthermoelement (L12) bestimmt, dessen Thermospannung von einem Digitalvoltmeter (L13) angezeigt und auf einem Schreiber registriert wird. Dieses Thermoelement ist in einem Hochdrucknippel hart eingelötet und wird über eine Zuleitungskapillare an der Seite der Zelle direkt in den Meßraum eingeführt (vergl. Abbildung 5). Der Nippel ist in ein Hochdruck-T-Stück eingeschraubt. Die Vergleichsstelle der Thermoelemente steckt in einem mit Eis und Wasser gefüllten Dewar-Gefäß. Mit dieser Anordnung kann die Temperatur im Zelleninneren sicher auf $\pm 0,1^{\circ}$ genau eingehalten werden.

Das Meßthermoelement wurde durch Messung der Temperatur-Zeit-Abkühlungskurven hochreiner Metallschmelzen (Blei, Zinn, Cadmium, Zink) geeicht. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt $\pm 0,5^{\circ}$.

2.5. Reinigung der Substanzen

Zur Untersuchung der Phasengleichgewichte einer Mischung im kritischen Bereich sind reine Stoffe erforderlich, da Verunreinigungen die Ergebnisse stark verfälschen können.

Das Wasser wurde mit $KMnO_4$ gekocht und mehrfach destilliert. Die Leitfähigkeit war anschließend besser als $10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$. Fluorbenzol (L14 / 99,5%), 1,4-Difluorbenzol (L14 / 98%), cis-Decahydronaphthalin (L15 / 98%), trans-Decahydronaphthalin (L15 / 96%) und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (L15 / 97%) wurden mehrfach vorsichtig in einer Drehbandkolonne destilliert, die drei hochsiedenden Substanzen im Vakuum, und gaschromatographisch analysiert.

2.6. Reinigen und Füllen der Meßzelle

Nach einer Messung wird der Autoklav von der Hochdruckapparatur abgetrennt und senkrecht aufgestellt (Fenster nach unten). Der bewegliche Kolben wird herausgezogen, ebenso wird das Thermoelement aus der Zuleitungskapillare entfernt. Mit Watte werden etwaige Viton-Teilchen, die sich vom dichtenden O-Ring gelöst haben, vorsichtig entfernt. Dann wird der Autoklav so lange mit verschiedenen Lösungsmitteln (bei den Benzolderivaten Aceton, bei den anderen Substanzen Benzol und Methanol) mehrfach gespült und mit Watte trocken

gerieben, bis diese sauber bleibt und die Bohrung des Verschlusßstempels überall spiegelt. Dann wird die Einfüllkapillare an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Auf den Verschlusßstempel wird ein durchbohrter Gummistopfen gesteckt, durch den ein Teflonschlauch bis zum Saphirfenster führt, wodurch mehrfach Lösungsmittel durch die Zelle gesaugt wird. Der so gereinigte Autoklav wird dann in einem Vakuumtrockenschrank bei Ölpumpenvakuum und 50°C zwei Stunden lang getrocknet.

Der Stempel wird ebenfalls peinlich gereinigt und mit einem neuen O-Ring versehen.

Dann wird die Apparatur wieder zusammengesetzt.

Vor dem Einfüllen der Substanzen werden das Zelleninnere und das hinter dem Kolben befindliche Volumen bis zum Trennsystem hin mit der Ölpumpe evakuiert.

Die Substanzen werden nacheinander aus geeichten Mikrobüretten (5 ml Inhalt / 0,01 ml Ablesegenauigkeit), die durch Teflonschläuche mit dem Einfüllventil verbunden sind, in die evakuierte Zelle gesaugt.

Bei der Menge der zuletzt eingefüllten Substanz muß das Totvolumen der Zuleitungskapillare (0,3 ml) berücksichtigt werden. Die Genauigkeit der so eingefüllten Mengen wird auf besser als ± 1 Gew.% geschätzt.

2.7. Experimentelle Ermittlung der $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ (Isoplethen)

In die Zelle werden bestimmte Mengen der beteiligten Komponenten des zu untersuchenden Systems eingefüllt. Temperatur und Druck werden erhöht, bis sich die Mischung bei intensivem Rühren homogenisiert hat.

Nun wird zunächst bei konstanter Temperatur der Druck so weit erhöht, bis eine Trübung auftritt. Dies geschieht, wenn der Steigungswert $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$ der Koexistenzkurve > 0 (vergl. Abb. 1 und 2), was bei hohen Temperaturen und Drücken bei allen hier untersuchten Systemen der Fall ist. Zur Drucksteigerung kann der Stempel bis unmittelbar vor das Saphirfenster gefahren werden, was durch die Anzeige auf dem Schreiber kontrolliert wird. Dann wird der Druck etwas erniedrigt, um wieder in den homogenen Bereich zu gelangen. Nun wird die Temperatur langsam erniedrigt (etwa 1° pro Minute), bis bei konstant gehaltenem Druck eine Trübung auftritt. Das zugehörige Wertepaar von Druck und Temperatur stellt einen Punkt der Isoplethen dar. Danach wird der Druck so weit erniedrigt, bis die Mischung wieder homogen ist. Da die Temperatur weiter sinkt, erhält man auf diese Weise mehrere Punkte der Phasengrenzkurve.

Durch die Drucksenkung entfernt sich der Stempel immer weiter vom Fenster, bis er vollständig in der Bohrung verschwin-

det. Danach darf der Druck nicht weiter gesenkt werden, weil der Rührer nur den Raum vor der Bohrung intensiv durchmischt (vergl. Abb. 4). Um die Messung dennoch fortführen zu können, läßt man aus der homogenen Mischung etwas Flüssigkeit durch die Zuführkapillare nach außen hin ab, wodurch der Stempel wieder bis kurz vor das Fenster gedrückt wird. Durch Wiederholung des letzten Meßpunktes wird sichergestellt, daß sich die Zusammensetzung des Zelleninhaltes nicht geändert hat. Danach wird die Meßreihe fortgesetzt.

Diese Methode der Temperaturvariation bei konstantem Druck wird dann durchgeführt, wenn der Betrag des Differentialquotienten $(\frac{\partial T}{\partial p})_x$ auf der Phasengrenzkurve groß ist.

Bei kleinem Absolutbetrag des Differentialquotienten ist die Methode der Druckvariation genauer. Sie hat außerdem den Vorteil, daß man die Meßwerte schneller reproduzieren kann.

Das Auftreten einer gasförmigen Phase neben einer flüssigen Phase erkennt man daran, daß bei konstanter Temperatur und gleichmäßiger Erniedrigung des Druckes dieser plötzlich gleich bleibt, weil ein solcher Phasenübergang von einer starken Volumenvergrößerung begleitet wird.

3. Meßergebnisse

3.1. Phasengleichgewichte für wäßrige Lösungen von Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol

3.1.1. Das System Fluorbenzol - Wasser

Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden $p(T)$ - Kurven konstanter Konzentration bestimmt. Diese Isoplethen sind in Abbildung 6 eingezeichnet. Sie stellen Phasengrenzkurven zwischen homogenen und heterogenen Zustandsbereichen dar. Rechts der Kurven ist jeweils eine fluide Phase stabil, links davon jeweils zwei fluide Phasen. Zusätzlich sind der Verlauf der Dreiphasenkurve Flüssig-Flüssig-Gas llg sowie die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten dargestellt.

Die Isoplethen der wasserreichen Mischungen durchlaufen nacheinander ein Druck- und ein Temperaturminimum und steigen dann steil zu hohen Drücken und Temperaturen hin an. Die an Fluorbenzol reichen Isoplethen haben kein Temperaturminimum. Sie verlaufen monoton und enden auf der Dreiphasenlinie llg. Die Steigungen der steil ansteigenden Äste sind bei allen Kurven fast gleich.

Aus den beschriebenen $p(T)$ - Kurven ergeben sich durch Schnitte bei konstanter Temperatur die isothermen $p(x)$ -

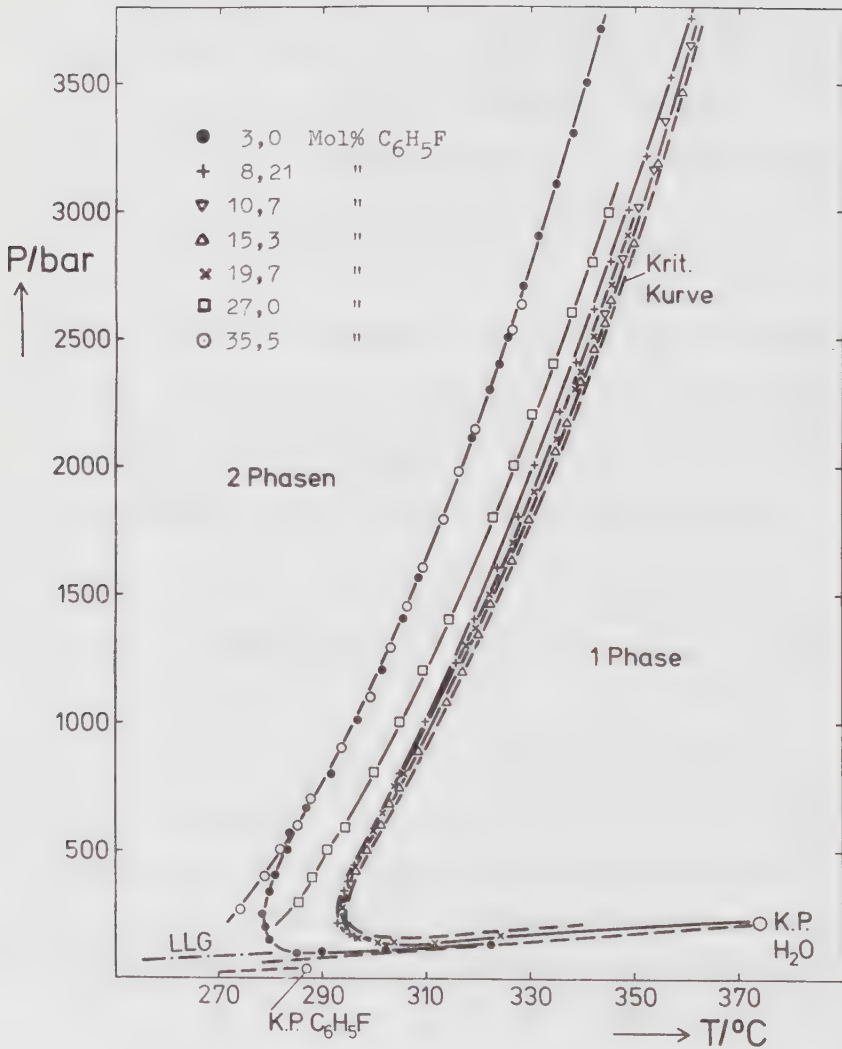


Abb. 6 : $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System
Fluorbenzol - Wasser

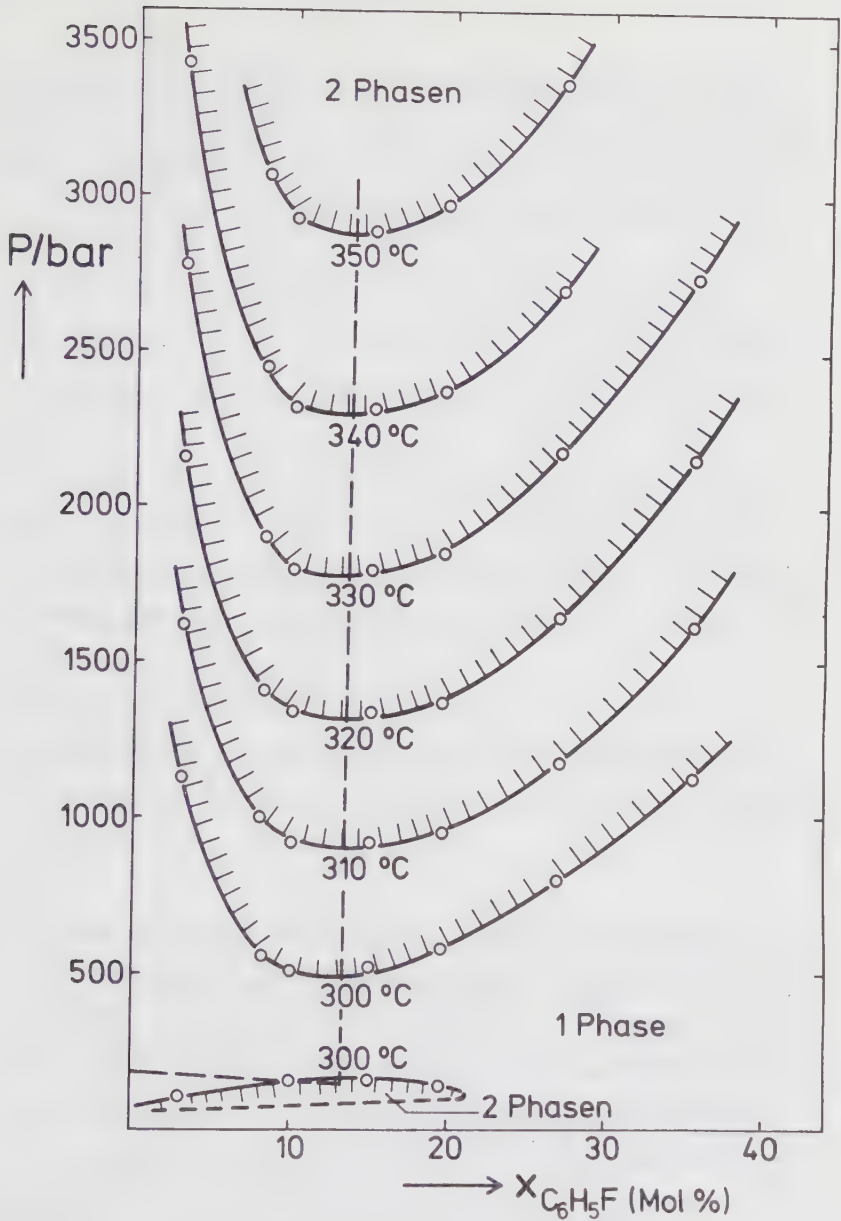


Abb. 7 : $p(x)$ - Isothermen im System Fluorbenzol - Wasser

Kurven in Abbildung 7 bzw. durch Schnitte bei konstantem Druck die isobaren $T(x)$ - Kurven, von denen einige in Abbildung 28 dargestellt sind (zusammen mit denen der wäßrigen Systeme von 1,4-Difluorbenzol und Benzol).

Die $p(x)$ - Isothermen bestehen oberhalb 293°C bei den ausgewählten Temperaturen jeweils aus zwei getrennten Kurvenästen.

Von den bei niedrigen Drücken liegenden Schleifen ist der Übersichtlichkeit halber nur die 300°C - Isotherme eingezeichnet. Sie weist ein Druckmaximum auf. Der untere gestrichelte Teil ist nicht experimentell bestimmt worden.

Die bei höheren Drücken liegenden Isothermen weisen ein Druckminimum auf. Unterhalb jeder einzelnen Kurve ist eine homogene Phase stabil, oberhalb zerfällt die Mischung in zwei fluide Phasen.

Die Verbindungslinie aller Extremwerte der isothermen $p(x)$ - Grenzkurven ergibt die kritische Kurve. Sie verbindet alle kritischen Punkte im p - T - x - Raum, in denen die beiden Gleichgewichtsphasen thermodynamisch identisch sind. Die Projektion der kritischen Kurve auf die p - T - Ebene ist gleichzeitig die Einhüllende aller $p(T)$ - Grenzkurven bei konstanter Konzentration. Sie wird in den Abbildungen 6 und 7 jeweils durch die gestrichelte Kurve darge-

stellt. In der $p - T$ - Projektion (Abbildung 6) beginnt sie am kritischen Punkt des Wassers, durchläuft nacheinander ein schwaches Druckminimum, danach ein Temperaturminimum (294°C , 250 bar) und steigt dann zu höheren Temperaturen und Drücken hin steil an.

3.1.2. Das System 1,4-Difluorbenzol - Wasser

Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Die entsprechenden $p(T)$ - Grenzkurven konstanter Konzentration sind in der Abbildung 8 wiedergegeben, die $p(x)$ - Isothermen in der Abbildung 9.

Die kritische Temperatur und der kritische Druck von 1,4-Difluorbenzol wurden in einer einfachen Apparatur bestimmt (283°C , 44 bar).

Die kritische Kurve beginnt wie im System Fluorbenzol - Wasser am kritischen Punkt des Wassers, fällt mit abnehmender Temperatur zu tieferen Drücken, geht bei 293°C und 270 bar durch ein Temperaturminimum und steigt dann zu hohen Drücken und Temperaturen hin steil an. Der andere Zweig der kritischen Kurve beginnt am kritischen Punkt des 1,4-Difluorbenzols und endet an einem kritischen Endpunkt auf der Dreiphasenlinie. Dieser Zweig wurde nicht gemessen.

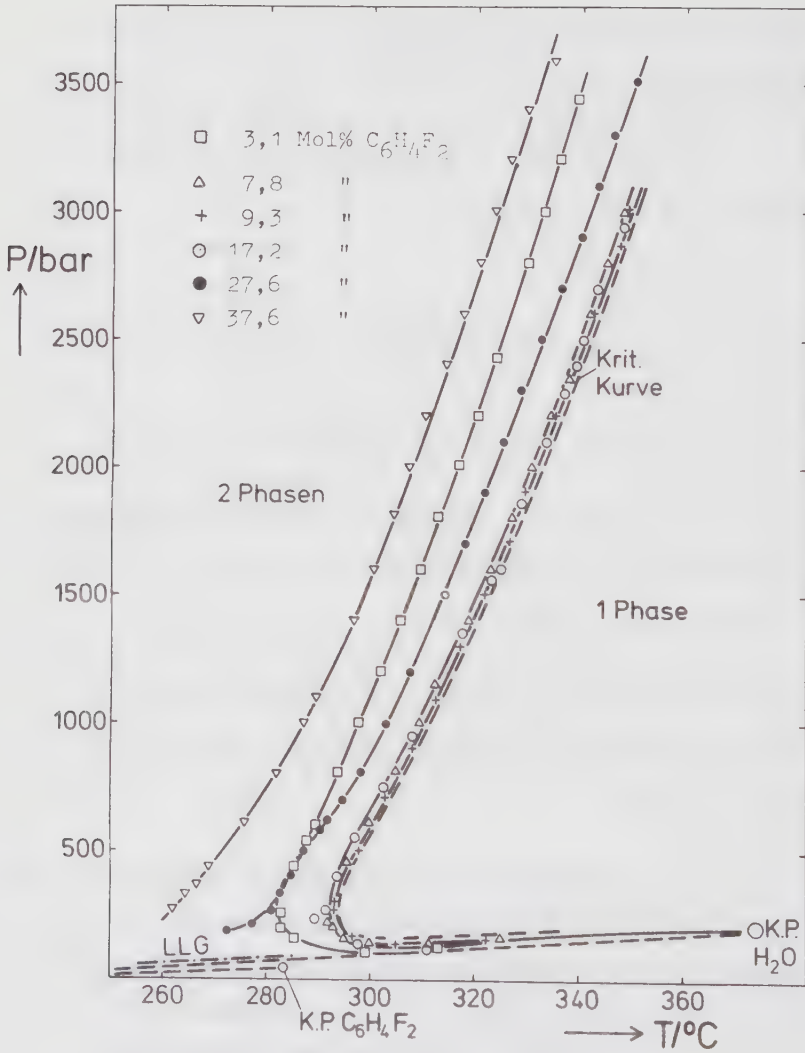


Abb. 8 : $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System
1,4-Difluorbenzol - Wasser

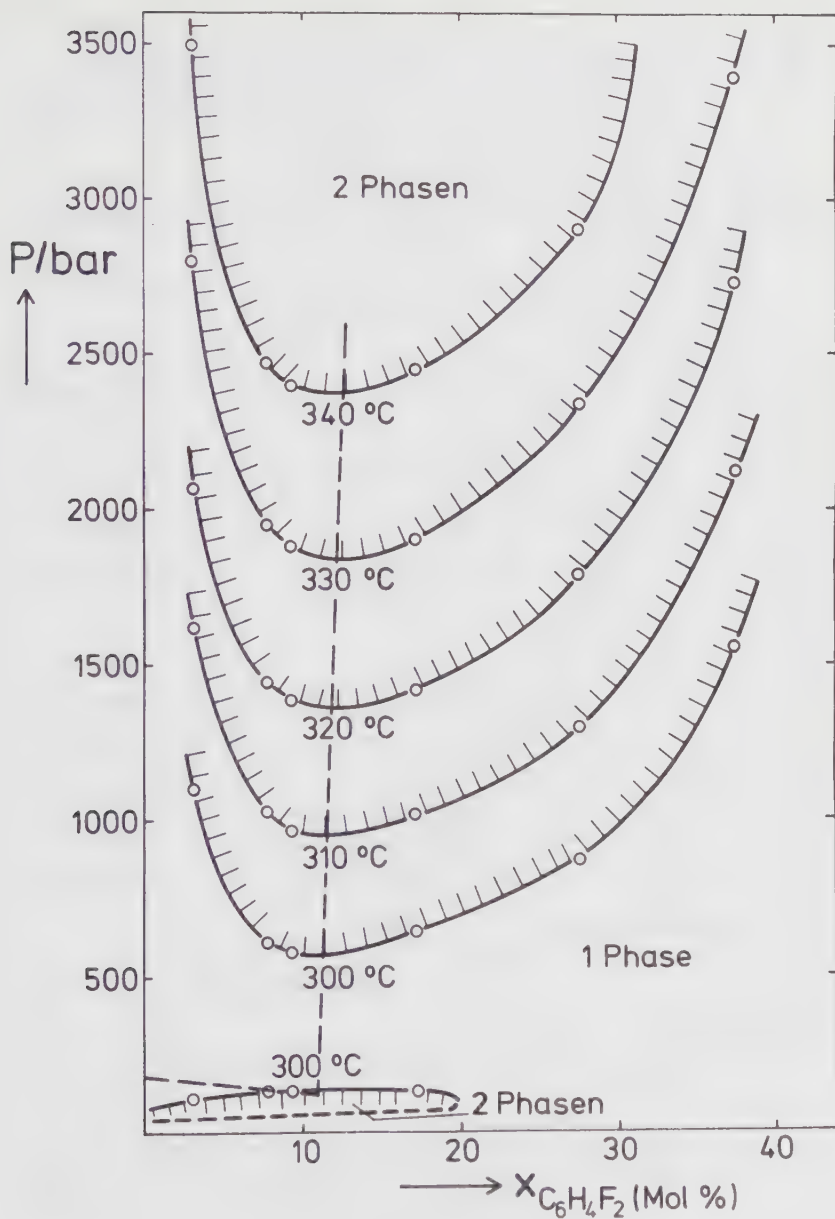


Abb. 9 : $p(x)$ - Isothermen im System
1,4-Difluorbenzol - Wasser

3.2. Phasengleichgewichte für wässrige Lösungen von
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, cis-Decahydronaphtha-
lin und trans-Decahydronaphthalin

3.2.1. Das System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser

Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Die zu hohen Drücken und Temperaturen verlaufenden Isoplethen des Systems 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser beginnen alle auf der Dreiphasengrenzkurve llg und verlaufen monoton (Abbildung 10). Hier sind also zwei flüssige Phasen im Gleichgewicht. In Abbildung 11 sind die entsprechenden isothermen $p(x)$ - Kurven dargestellt.

Die $p(T)$ - Grenzkurven für das Flüssig-Gas-Gleichgewicht liegen bei niedrigen Drücken. Es wurden nur zwei orientierungshalber gemessen. Anscheinend verläuft die kritische Kurve für das Flüssig-Gas-Gleichgewicht vom kritischen Punkt des Wassers direkt zum kritischen Punkt des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalins.

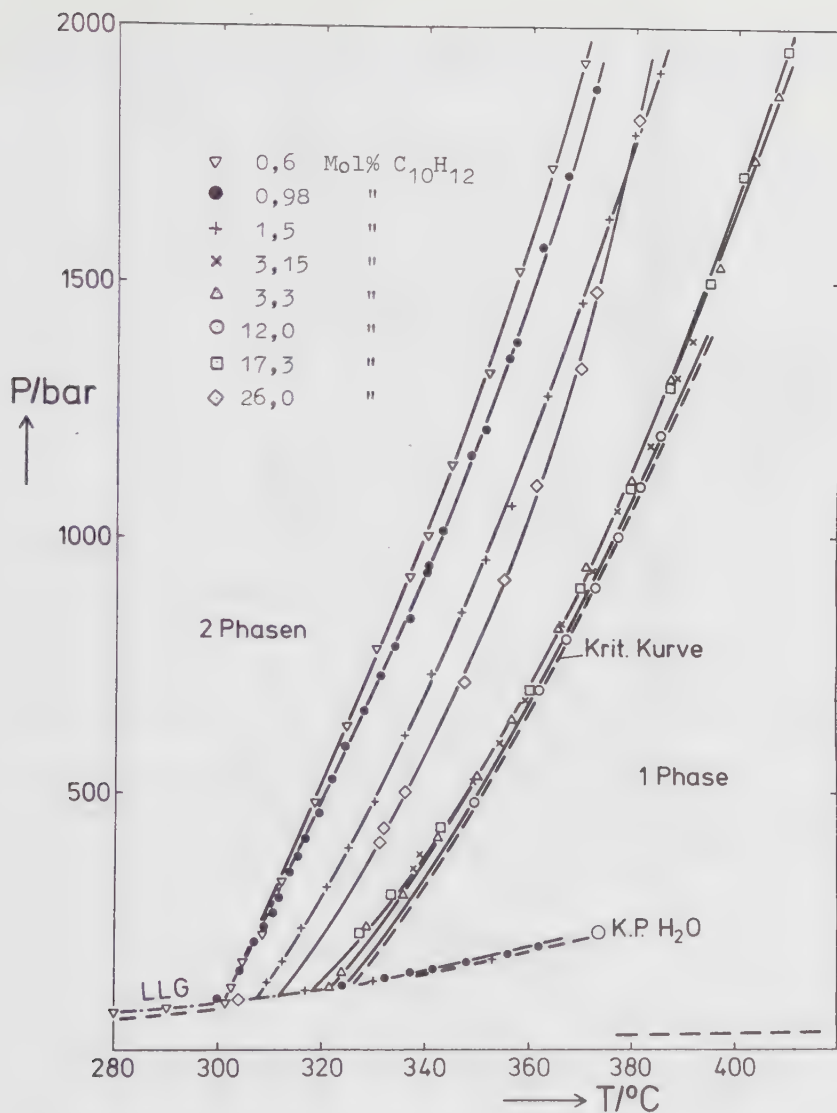


Abb. 10 : $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser

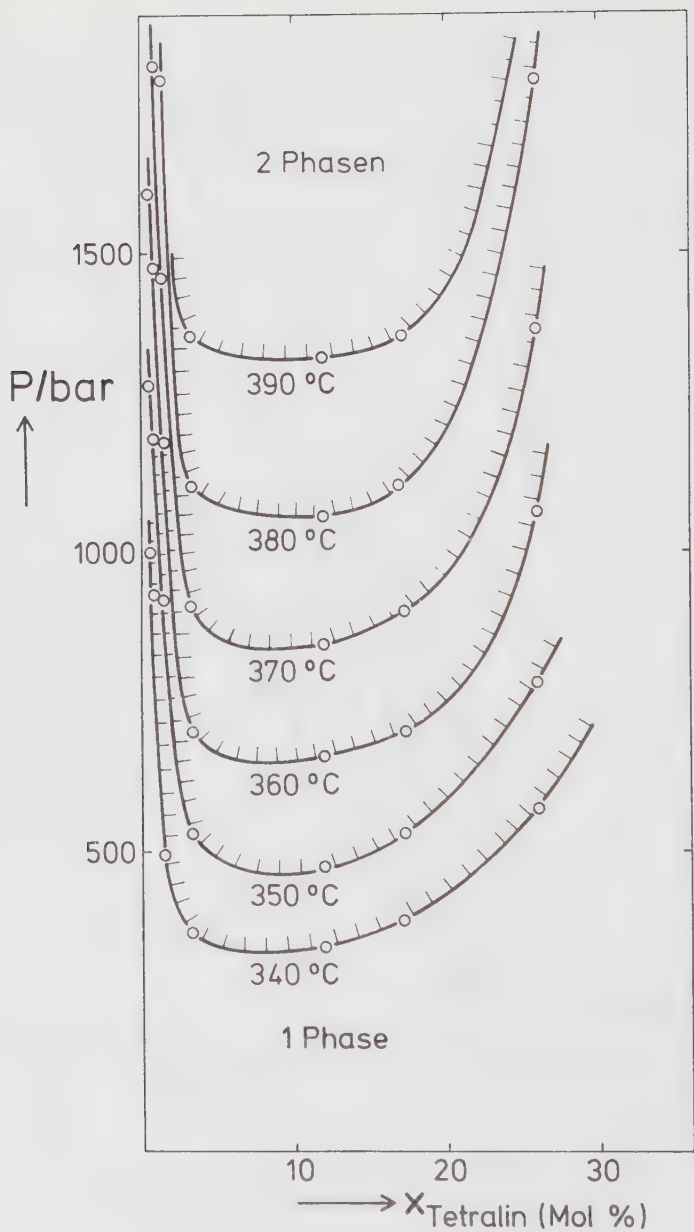


Abb. 11 : $p(x)$ - Isothermen im System
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser

3.2.2. Die Systeme cis- bzw. trans-Decahydronaphthalin - Wasser

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt.

Ebenso wie beim System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser verlaufen die dem Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht entsprechenden $p(T)$ - Grenzkurven beider wäßriger Decahydronaphthalinmischungen monoton zu höheren Temperaturen und Drücken, was in den Abbildungen 12 und 13 dargestellt ist. Sie beginnen alle auf der Dreiphasenlinie llg. Auffallend sind die sehr verschiedenen Steigungen der an Decahydronaphthalin armen bzw. reichen Grenzkurven.

Auch hier wurden die im Niederdruckbereich liegenden, dem Flüssig-Gas-Gleichgewicht entsprechenden $p(T)$ - Grenzkurven nur teilweise gemessen. Wahrscheinlich verläuft die kritische Grenzkurve auch hier vom kritischen Punkt des Wassers direkt zum kritischen Punkt des Kohlenwasserstoffs.

Im übrigen ist das Lösungsverhalten der beiden cis- und trans-Isomeren von Decalin gegenüber Wasser vollkommen gleichartig. Dies ergibt sich deutlich aus Abbildung 14, wo einige $p(x)$ - Isothermen beider wäßriger Mischungen miteinander aufgetragen sind. Die Meßwerte passen gut zusammen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind keine Unterschiede festzustellen.

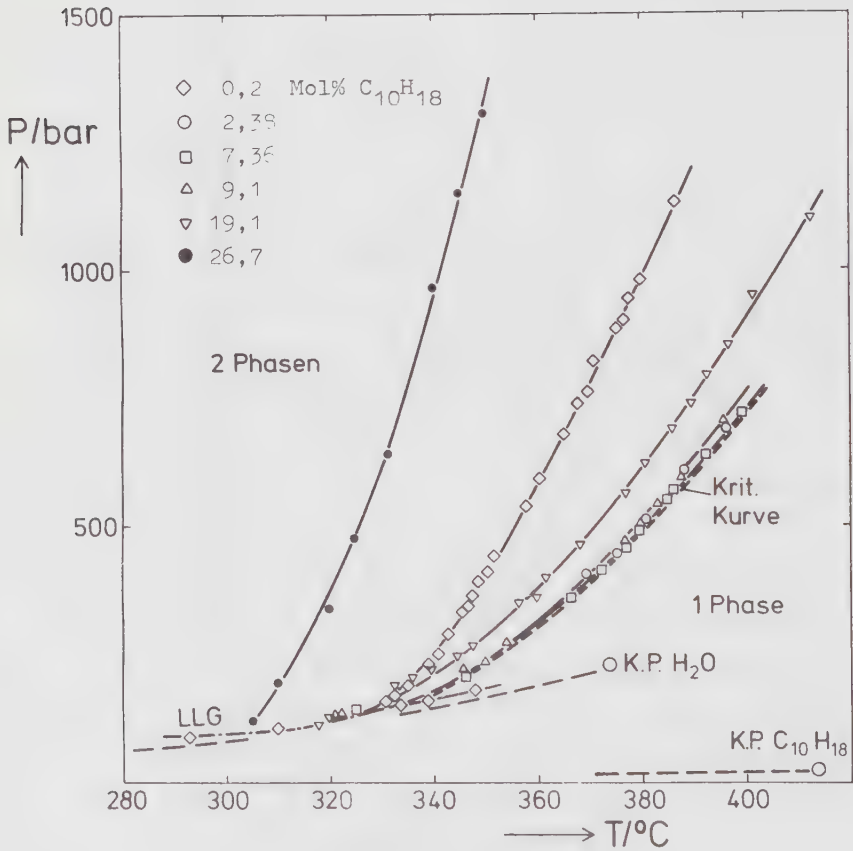


Abb. 12 : $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System $\text{cis-Decahydronaphthalin} - \text{Wasser}$

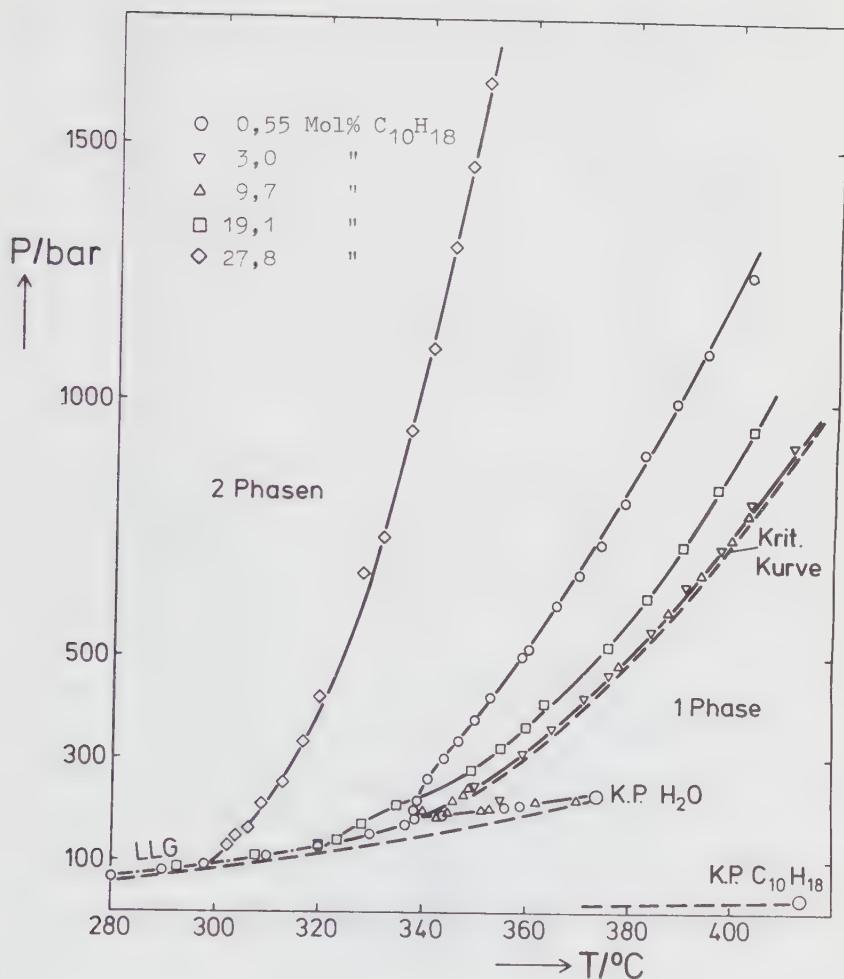


Abb. 13 : $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System
trans-Decahydronaphthalin - Wasser

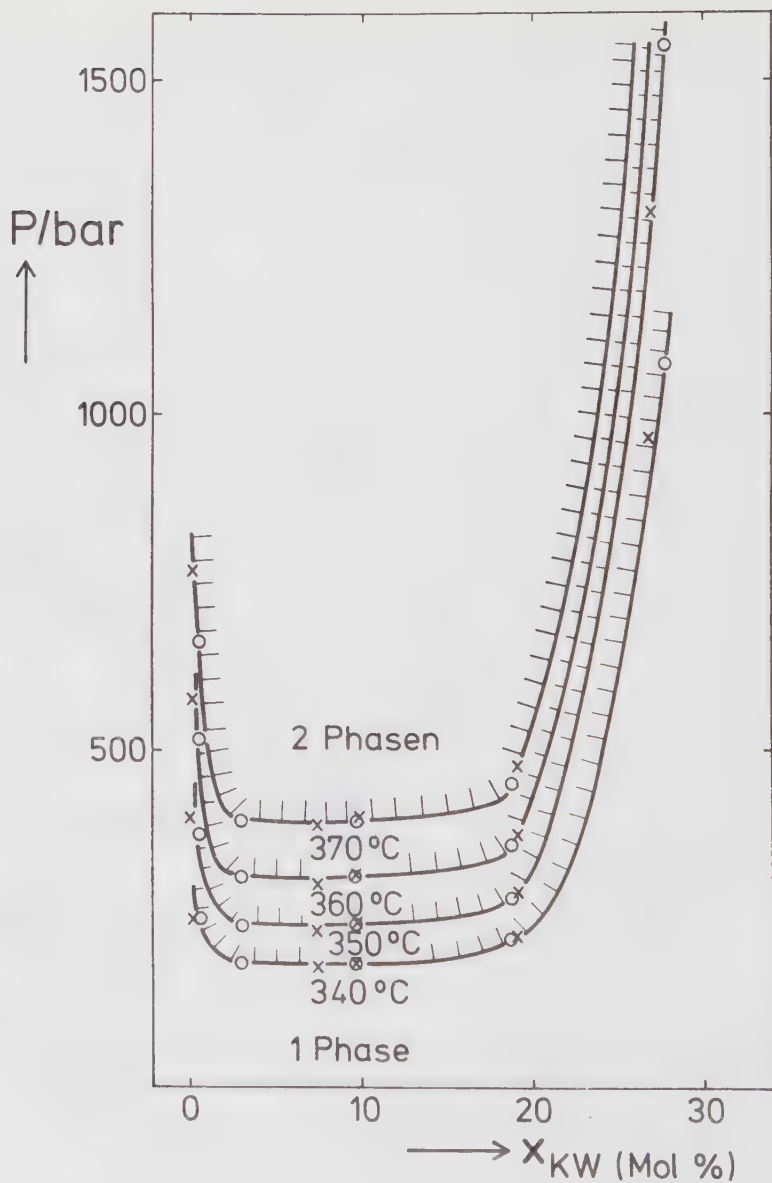


Abb. 14 : $p(x)$ - Isothermen in den Systemen
 cis-Decahydronaphthalin - Wasser x
 und trans-Decahydronaphthalin - Wasser o

Die Meßmethode beruht wie erwähnt auf der Beobachtung des Auftretens von nebelartigen Schleiern und kleinen dunklen Tröpfchen. Bei den hier vorliegenden Systemen ergaben sich oft große Schwierigkeiten bei der exakten Bestimmung von Entmischungstemperatur und -druck. Bei höheren Drücken erfolgte die Trübung zwar in einem kleinen Temperaturintervall, allerdings traten auch hier und da einige durchsichtige Bläschen auf, die aber noch nicht als Anzeichen einer Phasentrennung ausreichen konnten, während bei niedrigeren Drücken, etwa unterhalb von 400 bar, der Übergang von einem eindeutig einphasigen in einen eindeutig zweiphasigen Zustand kontinuierlich und über einen größeren Temperaturbereich (bis zu 4°C) zu erfolgen schien. Die entsprechenden Entmischungstemperaturen wurden in diesen Fällen sehr sorgfältig mehrfach bestimmt und dabei während des besonders langsam gewählten Temperaturabfalls auch der Druck leicht erhöht. Unterhalb von 200 bar, in der Nähe der Dreiphasengrenzkurve llg, war der Übergang vom homogenen ins heterogene Gebiet nur äußerst schwer festzustellen. Wahrscheinlich sind die optischen Dichten der koexistierenden fluiden Phasen einander sehr ähnlich.

3.2.3. Das ternäre System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - trans-Decahydronaphthalin - Wasser

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 6, 7 und 8 aufgeführt.

Bei der Bestimmung wurde folgendermaßen vorgegangen:

a) Das Phasenverhalten wurde nur im wasserreichen Gebiet

($0 < x_{\text{H}_2\text{O}} < 40$, wobei x = Mol%) vermessen.

b) Es wurden die Flüssig-Flüssig - $p(T)$ - Grenzkurven ermittelt für zwei verschiedene Molverhältnisse von trans-Decahydronaphthalin zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 15, 16, 17 und 18 zu sehen.

c) Zur Ergänzung der Ergebnisse wurden noch einige weitere $p(T)$ - Grenzkurven mit anderen Molverhältnissen von trans-Decahydronaphthalin zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin bestimmt. Sie sind in den Abbildungen 19 und 20 zu finden.

d) Daraus und aus den Ergebnissen der Zweikomponentensysteme wurden die Darstellungen im Gibbs'schen Dreieck gewonnen, die in den Abbildungen 21, 22, 23 und 24 zu sehen sind. In den Abbildungen 21, 22 und 23 ist jeweils bei einer Temperatur die Mischungslücke für verschiedene Drücke eingezeichnet. In Abbildung 24 ist umgekehrt bei konstantem Druck der Einfluß der Temperatur auf Form und Größe der Mischungslücke demonstriert. Um den Verlauf der Kurven genau zu ermitteln,

waren natürlich viel mehr isotherme und isobare Schnitte nötig, als hier wiedergegeben werden können.

Da die Meßapparatur nicht zur Probeentnahme geeignet ist, konnten die Konnoden natürlich nicht bestimmt werden, sodaß keine Aussagen über die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen gemacht werden können.

Aus den graphischen Darstellungen im Gibbs'schen Dreieck geht hervor, daß zunehmender Druck bzw. abnehmende Temperatur die Entmischungsfläche vergrößern. Der Einfluß einer dritten Komponente auf das Phasenverhalten der binären Kohlenwasserstoff - Wasser - Systeme ist von deren Zusammensetzung abhängig:

a) Im wasserreichen Gebiet bewirkt ein Zusatz von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin eine Verbesserung der Mischbarkeit, während bei einer Zugabe von trans-Decahydronaphthalin eine Entmischung auftritt.

b) Im an Kohlenwasserstoff reichen Gebiet wird durch Zugabe sowohl von trans-Decahydronaphthalin als auch von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin zum binären wäßrigen System jeweils eine Verschlechterung der gegenseitigen Löslichkeit erreicht.

Bemerkenswert ist ferner das unsymmetrische Erscheinungs-

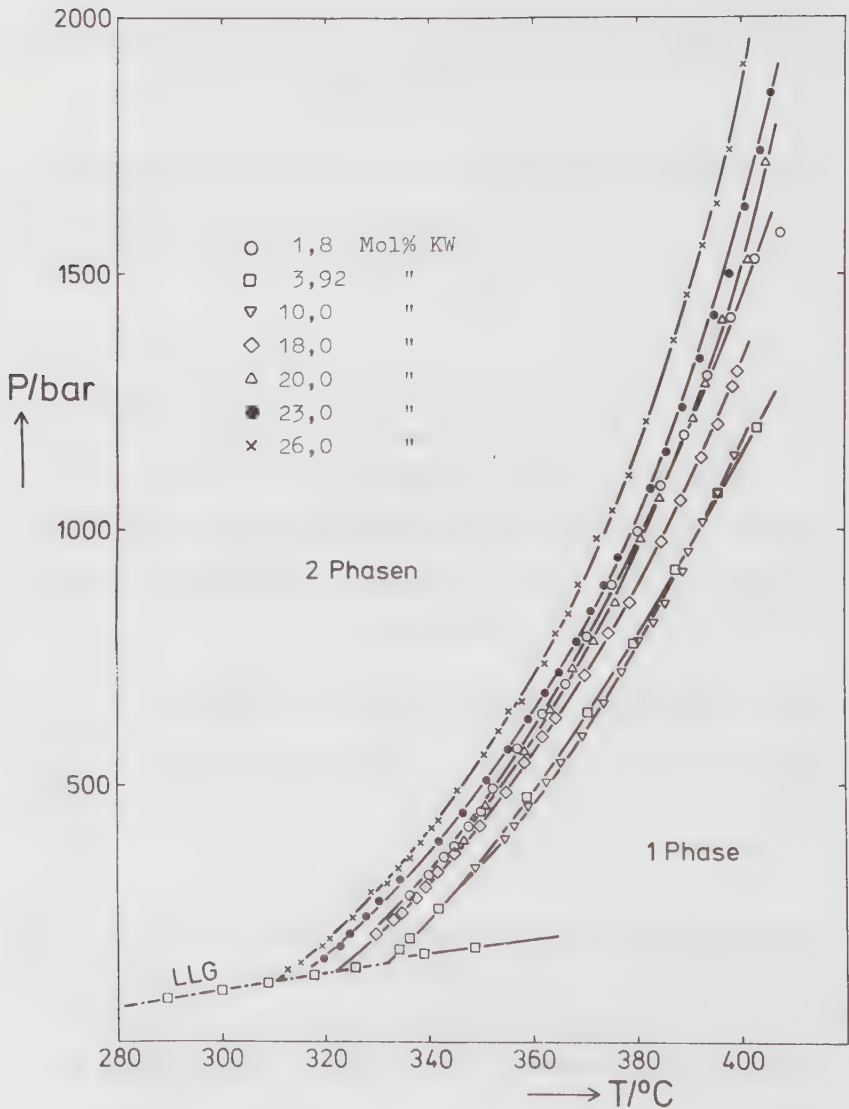


Abb 15 : $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System
 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
 trans-Decahydronaphthalin - Wasser
 Tetralin zu Decalin = 2,11 zu 1

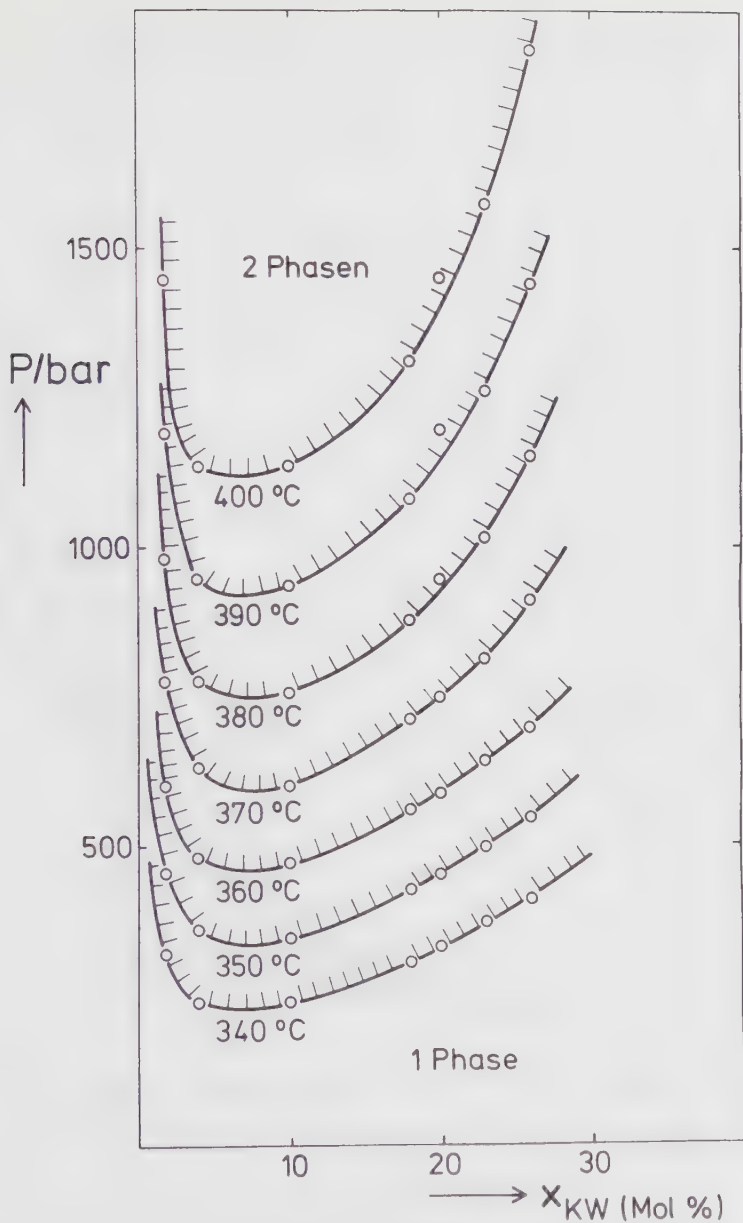


Abb. 16 : $p(x)$ - Isothermen im ternären System
 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
 trans-Decahydronaphthalin - Wasser
 Tetralin zu Decalin = 2,11 zu 1

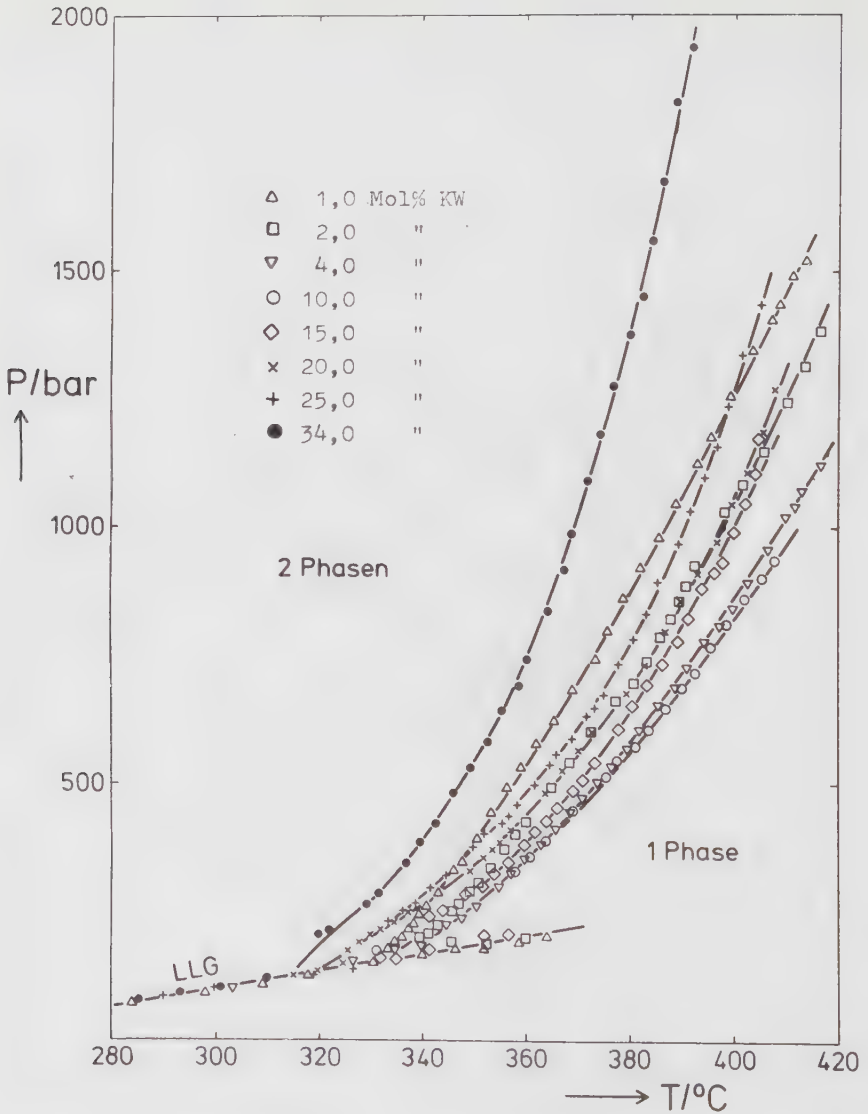


Abb. 17 : $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System
 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
 trans-Decahydronaphthalin - Wasser
 Tetralin zu Decalin = 1 zu 3

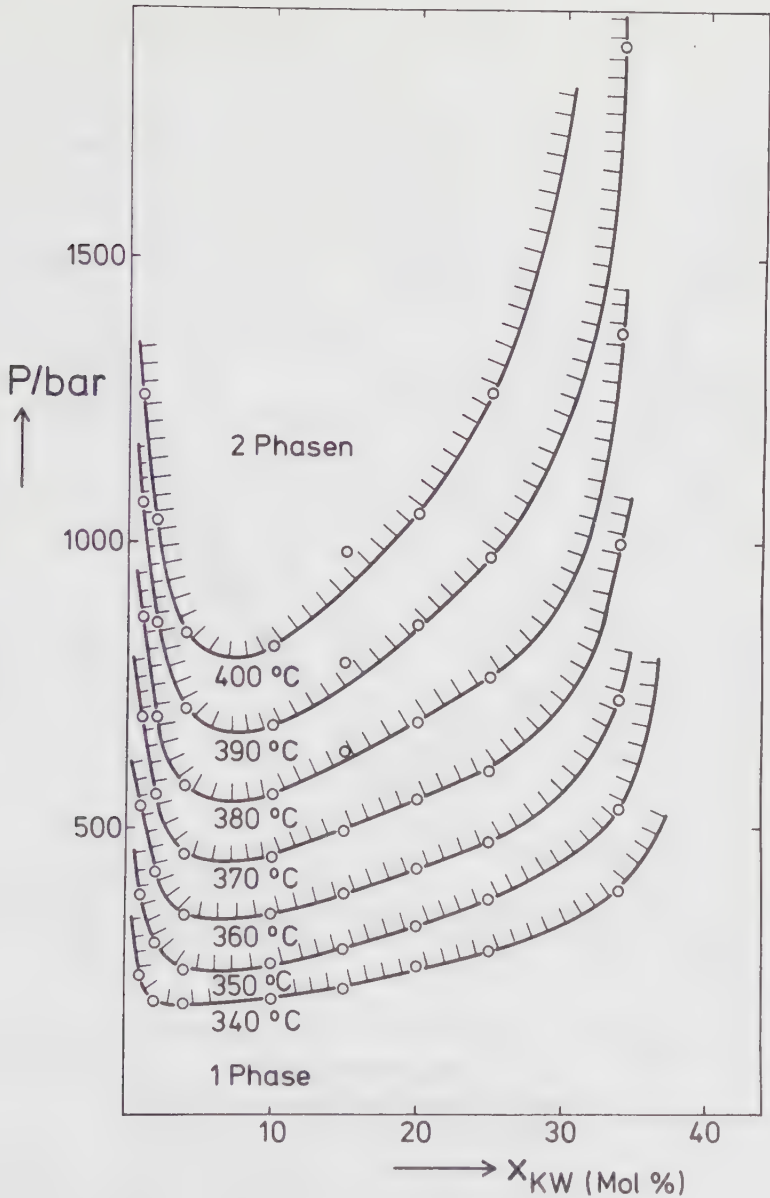


Abb. 18 : $p(x)$ - Isothermen im ternären System
 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
 trans-Decahydronaphthalin - Wasser
 Tetralin zu Decalin = 1 zu 3

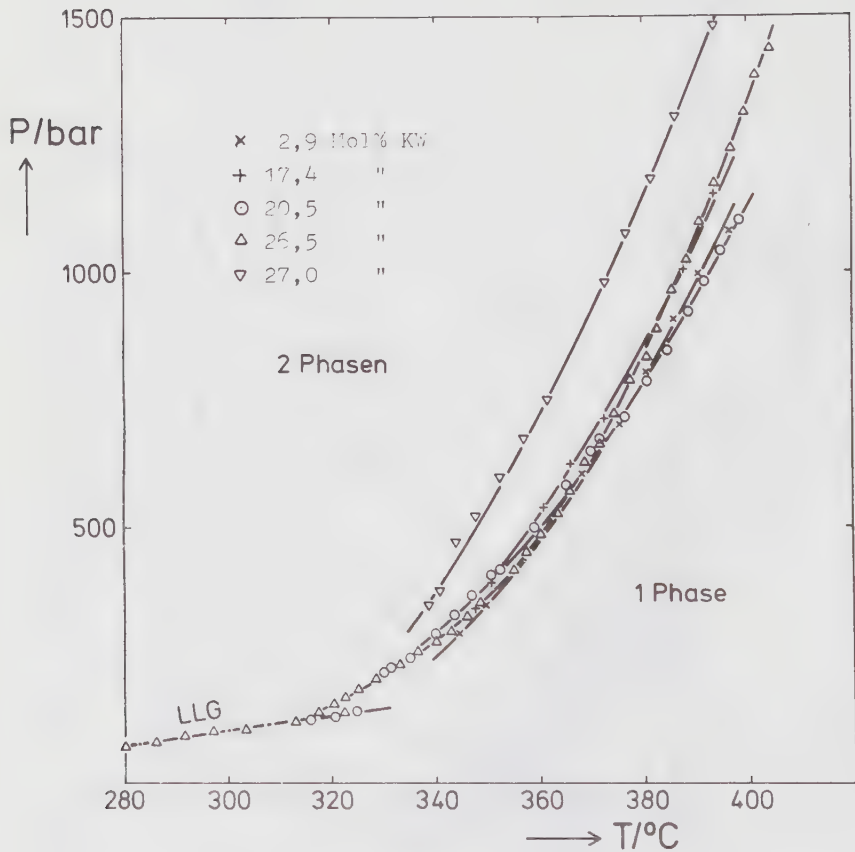


Abb. 19 : $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
trans-Decahydronaphthalin - Wasser

×	Tetralin	zu	Decalin	= 8,1 zu 11,9
+	"	zu	"	= 11,7 zu 8,3
○	"	zu	"	= 11,1 zu 8,9
△	"	zu	"	= 2,6 zu 17,4
▽	"	zu	"	= 11,6 zu 8,4

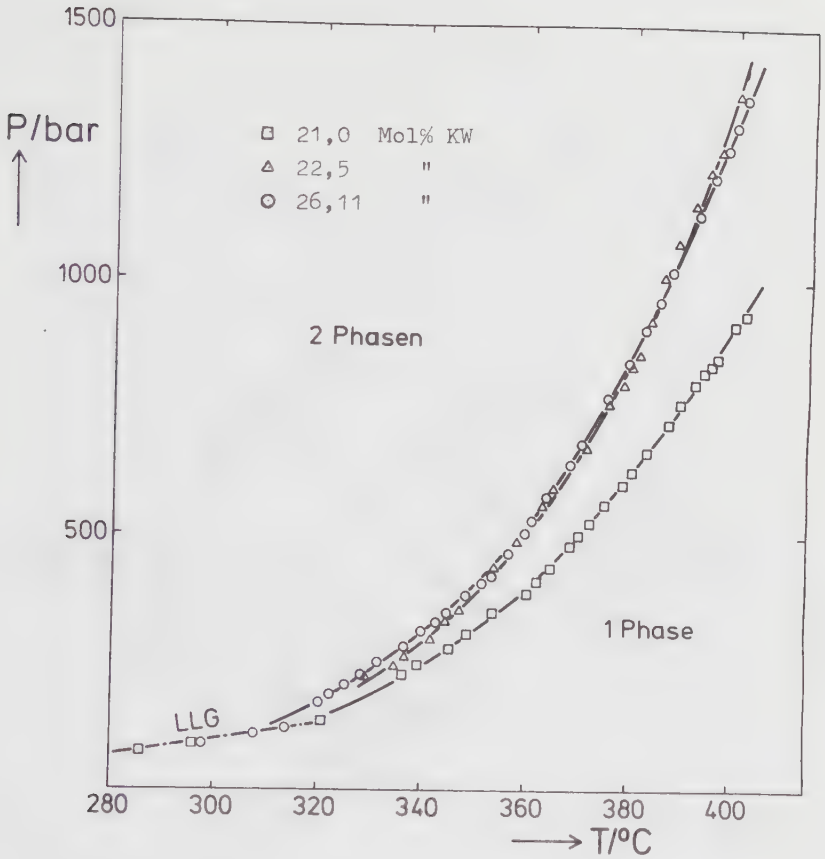


Abb. 20 : $p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System
 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
 trans-Decahydronaphthalin - Wasser
 □ Tetralin zu Decalin = 2,6 zu 17,4
 Δ " zu " = 9,8 zu 10,2
 ○ " zu " = 7,5 zu 12,5

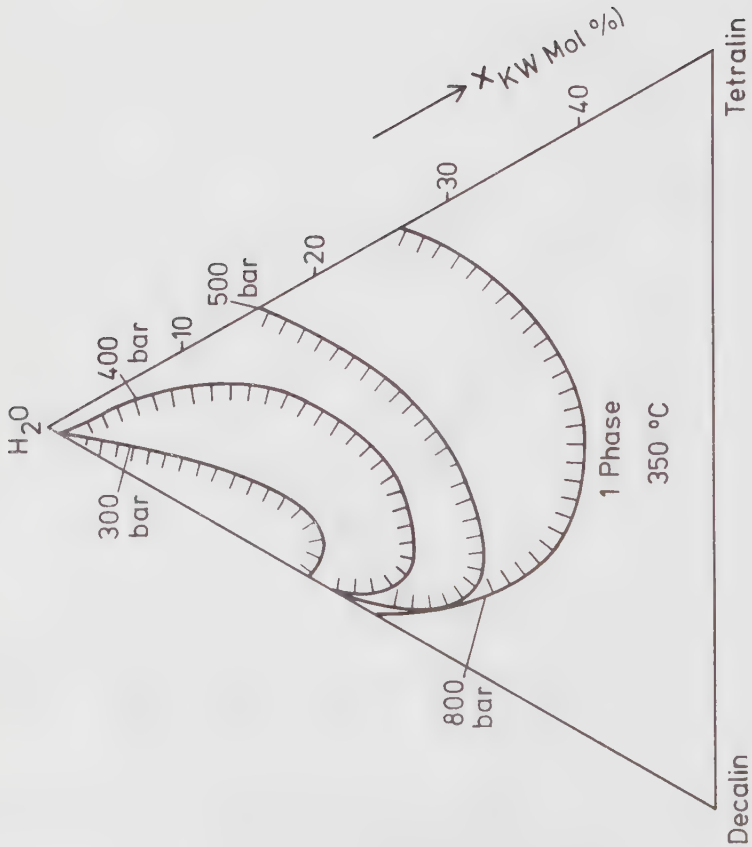


Abb. 21 : Abhängigkeit der Mischungslücke vom Druck
im ternären System bei konst. Temp. $T = 350^{\circ}\text{C}$
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
trans-Decahydronaphthalin - Wasser

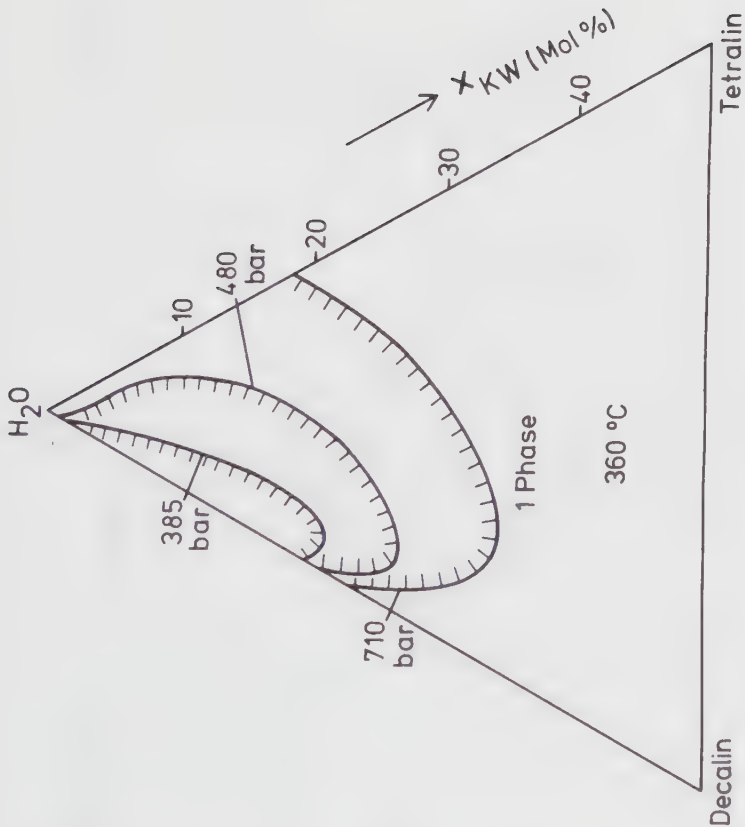


Abb. 22 : Abhängigkeit der Mischungslücke vom Druck
im ternären System bei konst. Temp. $T = 360^{\circ}\text{C}$
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
trans-Decahydronaphthalin - Wasser

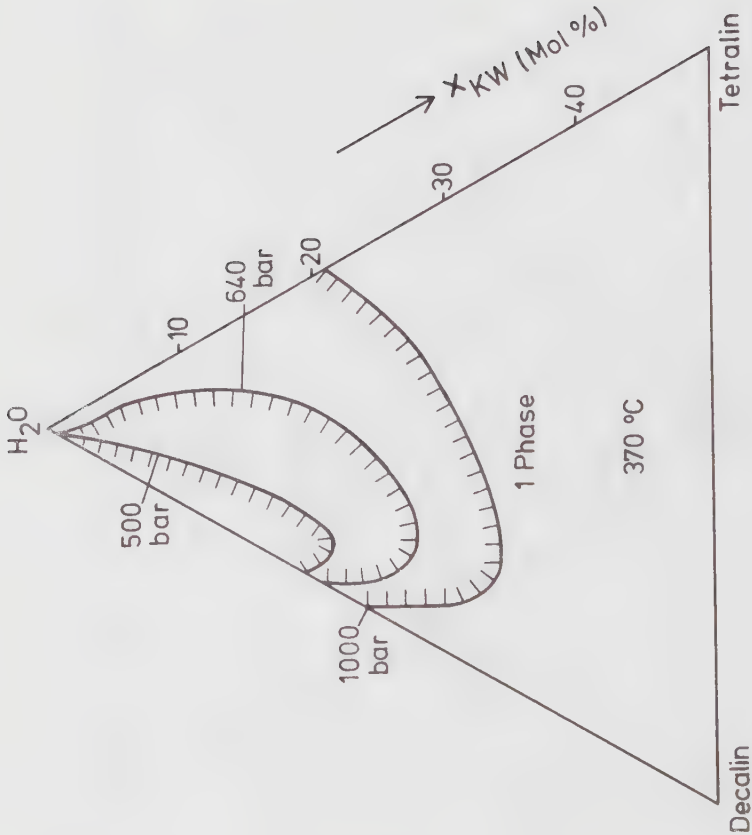


Abb. 23 : Abhängigkeit der Mischungslücke vom Druck
im ternären System bei konst. Temp. $T = 370^{\circ}\text{C}$
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
trans-Decahydronaphthalin - Wasser

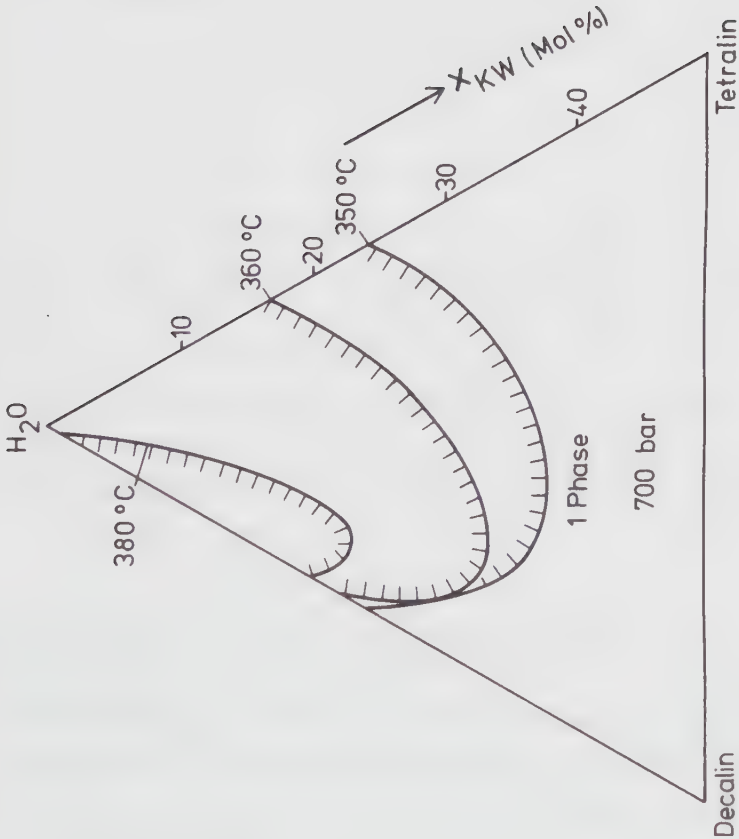


Abb. 24 : Abhängigkeit der Mischungslücke von der Temperatur im ternären System bei konst. Druck $p = 700 \text{ bar}$
 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
 trans-Decahydronaphthalin - Wasser

bild der Entmischungsfläche.

Das System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - trans-Decahydronaphthalin ist nicht untersucht worden. Hier werden keine Flüssig-Flüssig-Entmischungerscheinungen erwartet.

4. Diskussion

Auf den folgenden Seiten wird das Mischungsverhalten der untersuchten wäßrigen Systeme besprochen. Ähnliche Substanzen werden miteinander verglichen: Benzol mit Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol einerseits und Naphthalin mit 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin und trans-Decahydronaphthalin andererseits. Dabei werden die von Alwani (3) gefundenen Daten der wäßrigen Mischungen von Benzol bzw. Naphthalin verwendet.

Zum Schluß wird eine Übersicht der bisher vermessenen wäßrigen Systeme gegeben und untersucht, ob es einen augenscheinlichen Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften der reinen Kohlenwasserstoffe und ihrem Mischungsverhalten mit Wasser gibt.

4.1. Vergleich des Phasenverhaltens der binären Mischungen von Wasser mit Benzol, Fluorbenzol oder 1,4-Difluorbenzol

In Abbildung 25 sind die kritischen Kurven **mehrerer binärer wäßriger Systeme** dargestellt. Man erkennt, daß die dem Benzol, Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol entsprechenden Kurven im gleichen Druck- und Temperaturbereich liegen. Alle drei entsprechen Gas-Gas-Gleichgewichten 2. Art. Damit bezeichnet man jene Entmischungserscheinungen, bei denen die kritische Kurve vom kritischen Punkt der höhersiedenden Komponente zunächst durch ein Temperaturminimum verläuft, um dann steil zu hohen Drücken und Temperaturen hin anzusteigen. Schematisch ist dies in der Abbildung 1 dargestellt. Der andere Teil der kritischen Kurve verläuft vom kritischen Punkt der tiefersiedenden Komponente zu einem kritischen Endpunkt auf der Dreiphasenlinie llg, wo zwei flüssige und eine gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht stehen.

Aus Abbildung 25 geht weiter hervor, daß die den Systemen Fluorbenzol - H_2O und 1,4-Difluorbenzol - H_2O entsprechenden kritischen Kurven fast deckungsgleich sind. Bei 1000 bar sind sie von der kritischen Kurve des Benzol - H_2O - Systems um etwa 3° zu tieferen Temperaturen verschoben. Sie gehen bei etwa 200 bar ineinander über. Dieses Entmischungsverhalten ist überraschend, wenn man den Einfluß der Methylgruppe im Falle des Toluols auf die Lage der kritischen Kurve bedenkt, welche um etwa 25° zu höheren Temperaturen verschoben

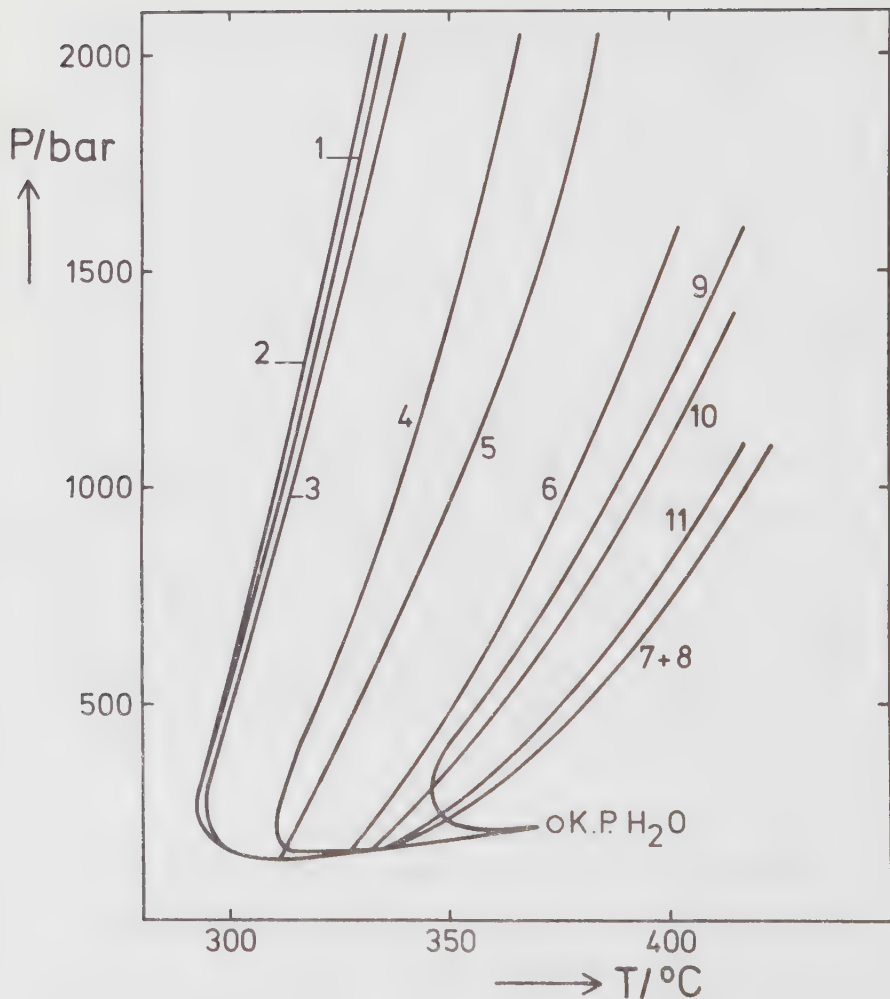


Abb. 25 : Kritische $p(T)$ - Kurven der wäßrigen Systeme von

- | | |
|--------------------------------|------------------------------|
| 1 Fluorbenzol | 7 cis-Decahydronaphthalin |
| 2 1,2-Difluorbenzol | 8 trans-Decahydronaphthalin |
| 3 Benzol | 9 Cyclohexan |
| 4 Toluol | 10 Tetralin : Decalin=2,11:1 |
| 5 Naphthalin | 11 Tetralin : Decalin=1:3 |
| 6 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin | |

liegt (3).

Es wäre interessant gewesen, das Mischungsverhalten noch weiterer fluorierter Benzole mit Wasser zu untersuchen. Leider sind diese Verbindungen Wasser gegenüber nicht sehr beständig. So hydrolysiert 1,2-Difluorbenzol schon an der Luft. Hexafluorbenzol und Pentafluorbenzol reagierten unter den Versuchsbedingungen zu weißen schmierigen Massen. Es konnten keine auch nur orientierenden Messungen durchgeführt werden.

In Abbildung 26 sind einige isotherme $p(x)$ - Kurvenäste der drei binären Mischungen zusammen dargestellt. Auffallend ist die gleichmäßig runde Form im Falle der substituierten Benzole im Vergleich mit den - besonders bei tiefen Temperaturen - im mittleren Teil flach verlaufenden Kurvenästen für Benzol - Wasser. Auf der wasserreichen Seite steigen diese sehr steil an und schneiden dabei die entsprechenden Äste für die fluorierten Benzole. Bei Drücken oberhalb dieser Schnittpunkte löst sich Benzol also besser in Wasser, als es die beiden Derivate tun. Dies entspricht auch den Verhältnissen bei Normalbedingungen (vergl. Abb. 37). Dagegen sind Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol für Wasser ein besseres Lösungsmittel als Benzol. Noch deutlicher ergibt sich diese Tatsache, wenn als Abszisse anstatt des Gewichtsbruchs der Molenbruch aufgetragen ist (Abb. 27). Dies kommt auch bei den isobaren $T(x)$ - Schnitten in

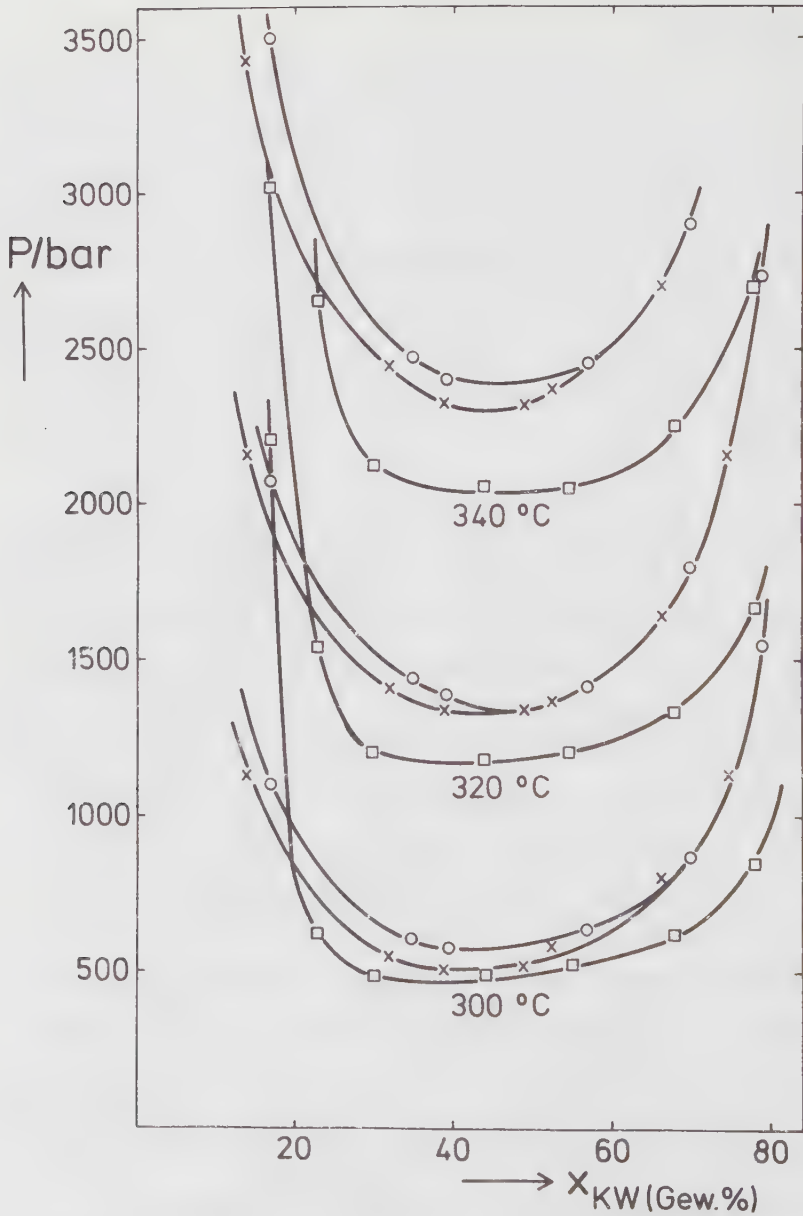


Abb. 26 : $p(x)$ - Isothermen der wäßrigen Systeme von

- x Fluorbenzol
- o 1,4-Difluorbenzol
- Benzol

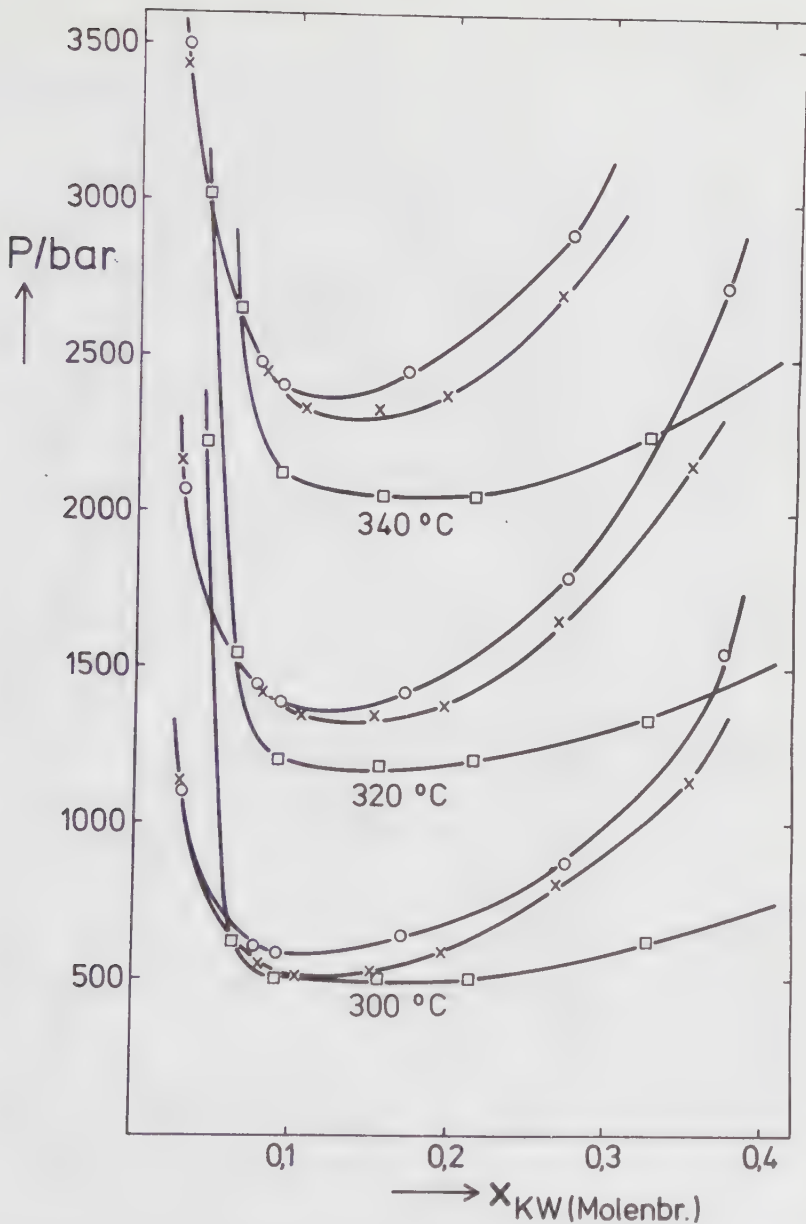


Abb. 27 : $p(x)$ - Isothermen der wäßrigen Systeme von
 × Fluorbenzol
 ○ 1,4-Difluorbenzol
 □ Benzol

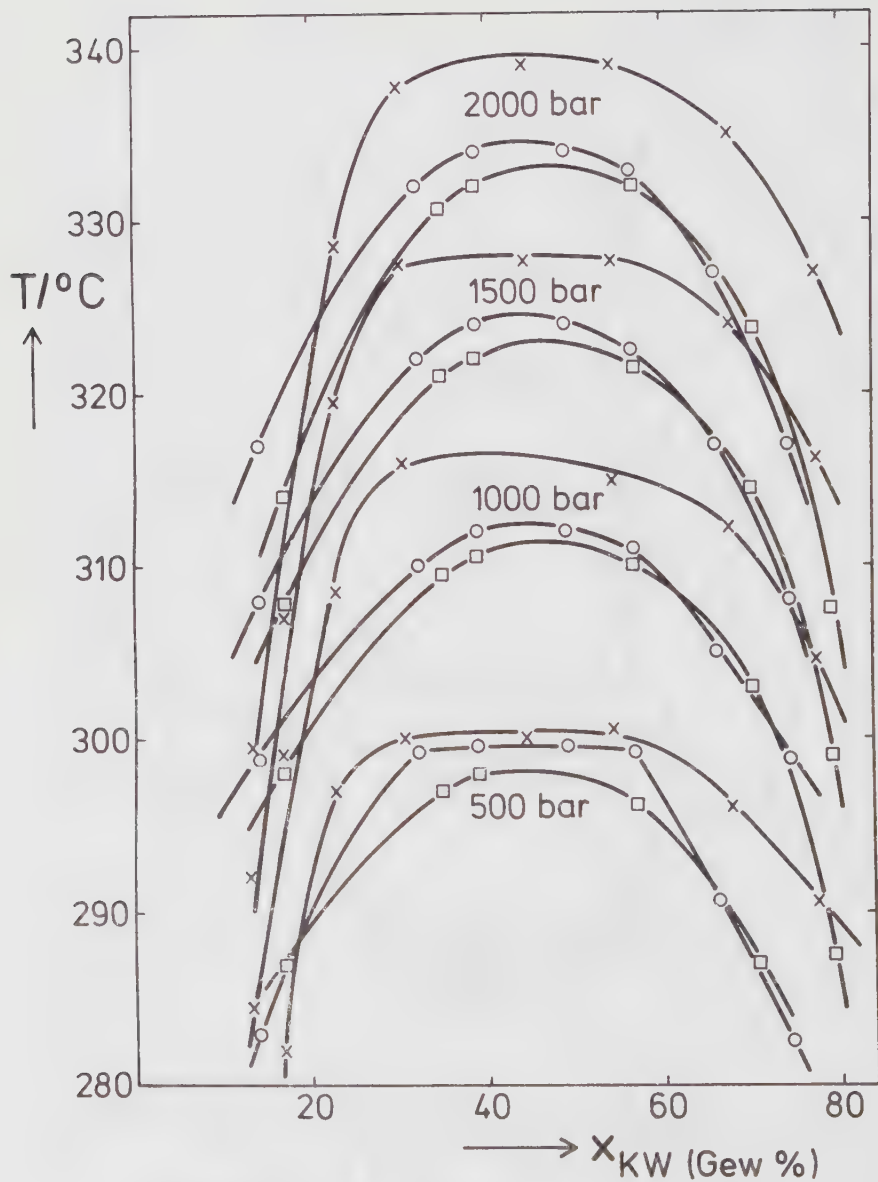


Abb. 28 : $T(x)$ - Isobaren der wäßrigen Systeme von

- Fluorbenzol
- 1,4-Difluorbenzol
- × Benzol

Abbildung 28 zum Ausdruck.

Es ist zur Zeit noch nicht möglich, die beobachteten Entmischungsphänomene physikalisch quantitativ zu erklären. Gerade an diesem Beispiel kann gut gezeigt werden, wie kompliziert die zwischen den verschiedenen Molekülen vorhandenen Wechselwirkungskräfte sein müssen, die für die Entmischung verantwortlich sind. Um einige qualitative oder halbquantitative Hinweise zu erhalten, sollen zunächst einige physikalische Daten der betreffenden Verbindungen miteinander verglichen werden.

Die Siedetemperaturen aller fluorierter Benzole liegen in dem relativ schmalen Intervall von 75,5 bis 95°C (7):

	$T_s / ^\circ\text{C}$
Benzol	80
Fluorbenzol	85
1,2-Difluorbenzol	91
1,3- "	83
1,4- "	89
1,2,3-Trifluorbenzol	95
1,2,4- "	88
1,3,5- "	75,5
1,2,3,4-Tetrafluorbenzol	95
1,2,3,5- "	83
1,2,4,5- "	90
Pentafluorbenzol	85
Hexafluorbenzol	80

Daraus geht schon der besondere Charakter des Fluoratoms hervor. Eine entsprechende Substituierung durch ein anderes Halogen bzw. eine Methylgruppe ergibt nämlich eine drastische Steigerung der Siedetemperatur:

	$T_s / ^\circ\text{C}$	$\sigma / \text{\AA} (8)$
Benzol	80	5,26
Fluorbenzol	85	5,3
Chlorbenzol	132	5,61
Brombenzol	156,2	5,72
Toluol	111	5,64
1,2-Dimethylbenzol	144	5,97
1,3,5-Trimethylbenzol	165	
Hexamethylbenzol	265	

Dieses Phänomen läßt sich vielleicht durch den geringen Durchmesser des Fluoratoms erklären. Als Folge sind so zum Beispiel auch die Moleküldurchmesser σ für Fluorbenzol und Benzol nicht sehr voneinander verschieden, während Chlorbenzol, Brombenzol, Toluol und 1,2-Dimethylbenzol wesentlich größere Moleküldurchmesser haben.

Auch bei den kritischen Daten ergeben sich gute Übereinstimmungen, und die Werte für die Polarisierbarkeit α sind sehr ähnlich:

	T_c / K	p_c / atm	$\alpha \cdot 10^{25} / \text{cm}^3$
Benzol	563	48,6	103,2
Fluorbenzol	560,5	44,6	102,2
1,4-Difluorbenzol	557,3	44	102,4

Verantwortlich für die relativ gute Mischbarkeit der Benzole mit Wasser ist das aromatische π - Elektronensystem, welches mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrücken bildet. Durch eine Fluorsubstitution wird nun einerseits die Elektronendichte im aromatischen Kern vermindert und außerdem das Molekül etwas vergrößert. Dies sollte also eine Verschlechterung der Mischbarkeit mit Wasser bewirken. Andererseits entsteht dabei im Falle des Fluorbenzols ein Dipolmoment ($\mu = 1,5$ Debye). Nach den Gleichungen von Debye (9) sollten dadurch die Energiewerte der Orientierungswechselwirkung

$$\epsilon_{\text{orient}} = - \frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 r^6 k T}$$

und der Induktionswechselwirkung

$$\epsilon_{\text{ind}} = - \frac{1}{r^6} (\alpha_1 \mu_2^2 - \alpha_2 \mu_1^2)$$

zusätzlich auftreten. Dabei bedeuten μ_1 und μ_2 die Dipolmomente der Moleküle, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, r den Abstand der Molekülschwerpunkte und α_1 bzw. α_2 die Polarisierbarkeiten der Moleküle 1 und 2. Vielleicht kompensieren sich diese Effekte gegenseitig, wenn obige Deutung zulässig ist, und die Lösungseigenschaften des Benzols bleiben somit erhalten.

Noch unübersichtlicher sind die Effekte beim 1,4-Difluor-

benzol. Durch die zweite Substitution wird der aromatische Charakter noch mehr geschwächt. Allerdings entfällt im Gegensatz zu oben das Dipolmoment wegen der symmetrischen Lage der Fluoratome; im Molekül treten wohl dennoch Ladungsunterschiede auf, sodaß es für die Fremdmoleküle in seiner unmittelbaren Umgebung dennoch einen partiellen Dipolcharakter haben könnte. Vielleicht spielt die größere Acidität der fluorierten Benzole oder eine direkte Wechselwirkung der Wassermoleküle mit den Fluoratomen bei der Deutung des Mischungsverhaltens mit Wasser eine Rolle.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die besonderen Auswirkungen des Fluoratoms auf die Eigenschaften seines Trägermoleküls auch in vielen anderen Fällen deutlich auftreten. So ist zum Beispiel bei den flüssigen Mischungen von Fluorkohlenwasserstoffen mit anderen Kohlenwasserstoffen der Wechselwirkungsparameter ϵ für die 1-2-Wechselwirkung deutlich kleiner als der geometrische Mittelwert der 1-1- und 2-2-Wechselwirkungen (10). Im System Hexafluorbenzol - Benzol tritt der seltene Fall eines doppelten Azeotrops auf (11).

4.2. Vergleich des Phasenverhaltens der binären Mischungen von Wasser mit Naphthalin, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin oder trans-Decahydronaphthalin

Bei den hier betrachteten Systemen mit relativ großen Kohlenwasserstoff-Molekülen treten Flüssig-Flüssig-Entmischungserscheinungen auf (Abbildung 2). In diesen Systemen ist die kritische Kurve für das Flüssig-Gas-Gleichgewicht nicht unterbrochen, und bei tieferen Temperaturen tritt zusätzlich eine Entmischung in zwei flüssige Phasen auf; bei den vorliegenden Systemen steigt die obere kritische Entmischungstemperatur mit steigendem Druck an (Abb. 25).

Anscheinend sind die hohen kritischen Temperaturen der Kohlenwasserstoffe (s. u.) dafür verantwortlich, daß es zu keinem Gas-Gas-Gleichgewicht kommt. Nach Schneider (6) müssen sich dafür nämlich die kritischen Kurven der beiden Flüssig-Flüssig- und Flüssig-Gas-Gleichgewichte teilweise überlagern.

Die beiden Isomeren des Decahydronaphthalins mischen sich mit Wasser vollkommen gleichartig. Unterschiede sind nicht festzustellen. Die isothermen $p(x)$ - Kurvenäste weisen eine bemerkenswerte Form auf: Über einen großen Konzentrationsbereich (von etwa 16 - 60 Gew. %, Abb. 29) verlaufen sie vollkommen flach, um dann an beiden Seiten sehr steil anzusteigen. Dies könnte für theoretische Betrachtungen

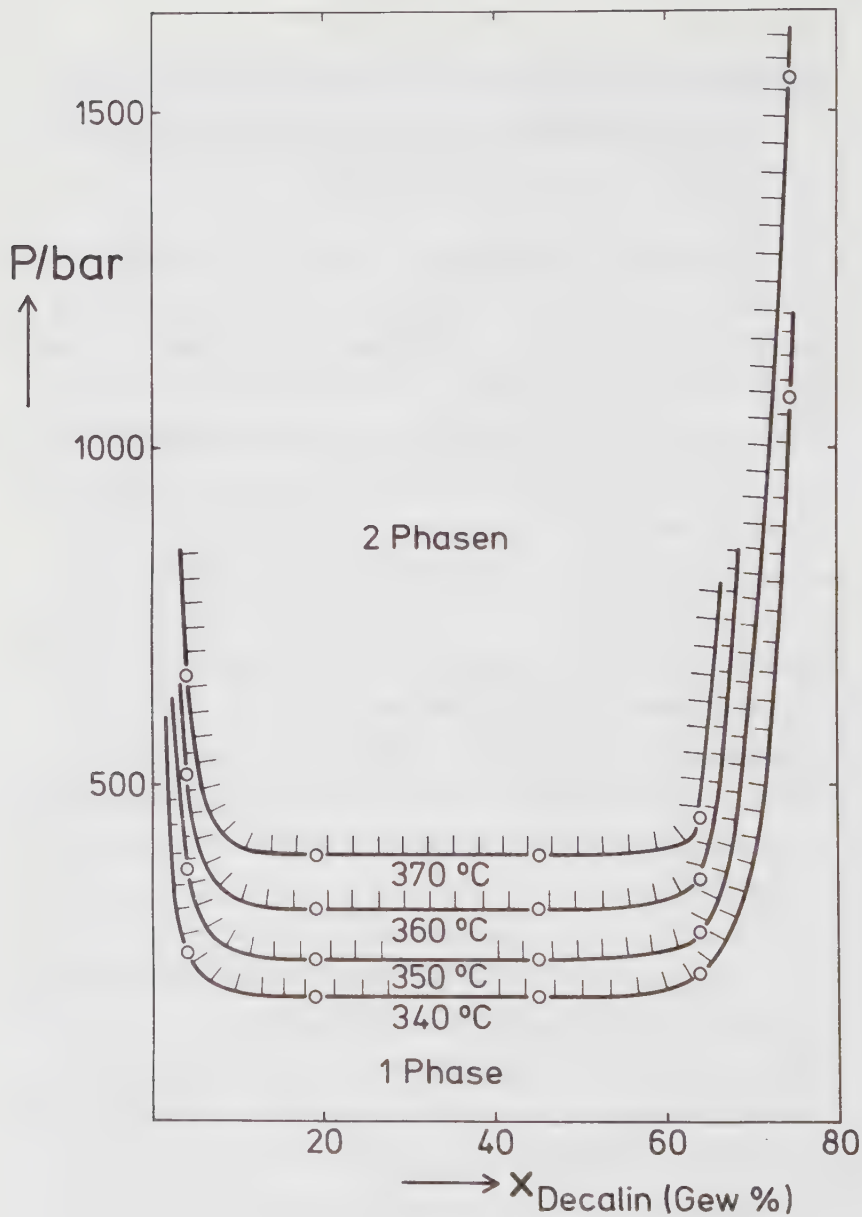


Abb. 29 : $p(x)$ - Isothermen im System
trans-Decahydronaphthalin - Wasser

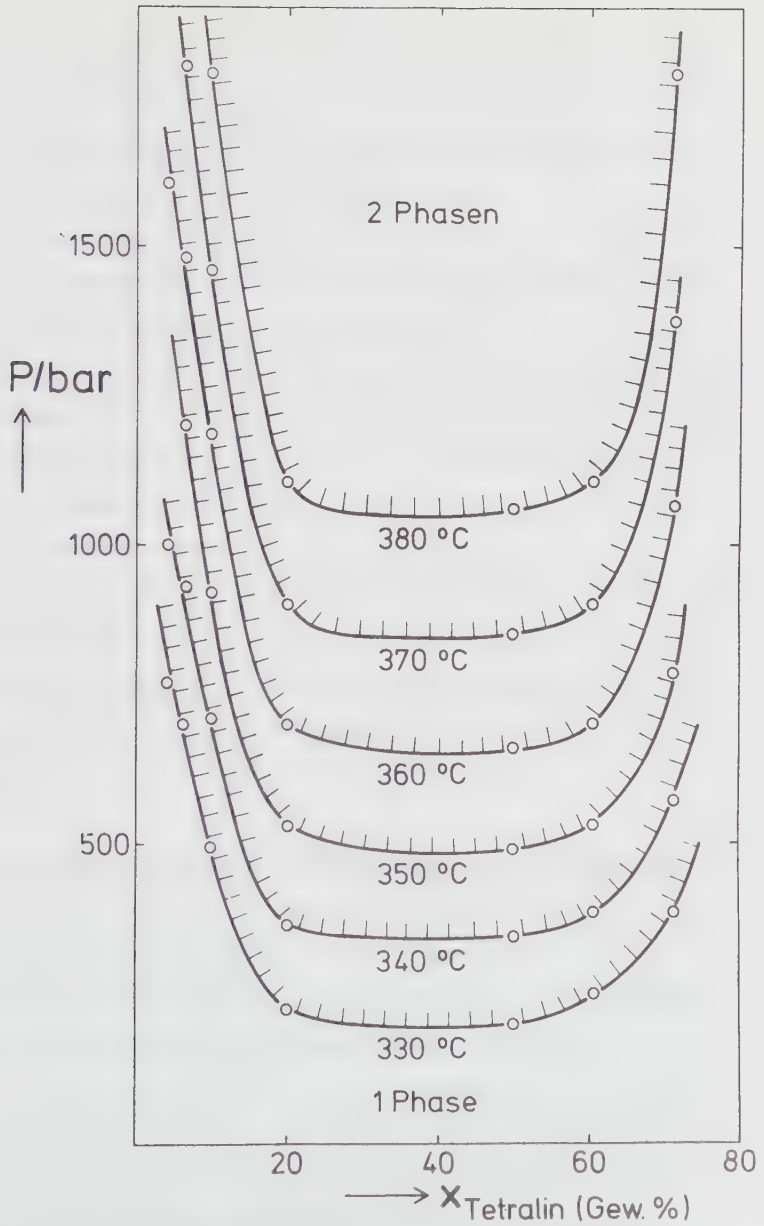


Abb. 30 : $p(x)$ - Isothermen im System
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser

von Interesse sein.

Die isothermen $p(x)$ - Kurven des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser - Systems verlaufen insgesamt etwas runder und steigen auch an den Seiten nicht so steil an (Abb. 30). Daraus ergeben sich interessante Änderungen des Mischungsverhaltens der betrachteten Kohlenwasserstoffe mit Wasser. Bei kleinen und mittleren Konzentrationen mischt sich 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin wesentlich besser mit Wasser als Decahydronaphthalin. Auf der an Kohlenwasserstoff reichen Seite erfolgt bei hohen Drücken eine Umkehrung des Lösungsverhaltens: Decahydronaphthalin wird überraschenderweise für Wasser das bessere Lösungsmittel.

Da die Molekulargewichte der beiden Kohlenwasserstoffe fast gleich sind (132,21 bzw. 138,25), gilt die Beschreibung sowohl für den Gewichtsbruch als auch für den Molenbruch.

Abbildung 25 zeigt, daß sich die kritischen Kurven der binären wäßrigen Systeme mit Abnahme des aromatischen Charakters der Kohlenwasserstoffe zu höheren Temperaturen hin verschieben. Dieser Befund entspricht den Erwartungen. So liegt ja auch die kritische Kurve des Cyclohexan - Wasser - Systems bei wesentlich höheren Temperaturen als die des entsprechenden Benzol - Wasser - Systems. Es fällt auf, daß der Betrag der Steigung kleiner ist, wenn die kritische Kurve zu höheren Temperaturen verschoben liegt. Dieser Effekt tritt bei sehr vielen Kohlenwasserstoff - Wasser - Mischungen auf und wird in 4.4 besprochen.

Leider können keine weiteren Vergleiche mit Naphthalin durchgeführt werden, da Alwani nur die Lage der kritischen Kurve bestimmt hat und keine weiteren Messungen in anderen Konzentrationsbereichen ausgeführt hat.

In der folgenden Tabelle sind einige physikalische Größen der drei Kohlenwasserstoffe angegeben:

	T_c / K	p_c / bar	$\alpha \cdot 10^{25} / \text{cm}^3$	$\sigma / \text{\AA}$
Naphthalin	748,4	40	175,2	6,8
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin	719	34,7	169,3	7
trans-Decahydronaphthalin	690	28,7	173,2	7,5

Die kritischen Temperaturen sind recht hoch. Deshalb treten wohl bei allen drei wäßrigen Systemen Flüssig-Flüssig-Entmischungen auf, was schon ausgeführt worden ist. Die kritischen Drücke sind klein und von gleicher Größenordnung.

Die Werte der Polarisierbarkeit α sind alle fast gleich groß.

Die Molekülgröße nimmt von Naphthalin über 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin zum Decahydronaphthalin hin zu.

Entscheidend für die Lage der kritischen Kurve im p-T-Raum ist in diesen Fällen sicher der verschieden aromatische bzw. aliphatische Charakter der Kohlenwasserstoffe.

4.3. Das ternäre System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - trans-Decahydronaphthalin - Wasser

Phasengleichgewichte dreier Komponenten als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck werden üblicherweise dargestellt in einem Prisma mit einem gleichseitigen Dreieck als Grundfläche und der Temperatur als vertikaler Dimension. Nach Francis (12) gibt es, wenn Entmischungen in zwei flüssige Phasen auftreten, prinzipiell folgende drei Möglichkeiten bei isothermen Schnitten (Abbildung 31):

- a) Es entsteht eine Binodalkurve und bei tieferen Temperaturen ein Entmischungsband, das zwei vertikale Begrenzungsflächen schneidet.
- b) Es entsteht eine Inselkurve und danach obige Entmischungsfläche.
- c) Es entsteht auf der Seite des binären Systems mit der höheren kritischen Entmischungstemperatur eine Binodalkurve, bei tieferer Temperatur tritt auf der anderen Seite eine weitere Binodalkurve auf, und bei noch tieferer Temperatur verschmelzen beide zu einem gemeinsamen Entmischungsband.

Das vorliegende ternäre System entspricht dem unter a) dargestellten Beispiel, was sich deutlich aus Abbildung 24 ergibt. Eine Temperatursenkung ergibt immer eine Verbreiterung der Binodalkurve bis zur Ausbildung des Entmischungsbandes.

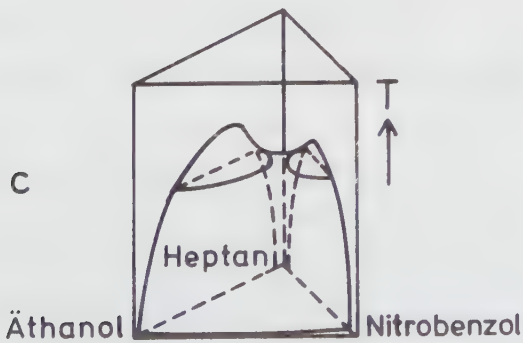
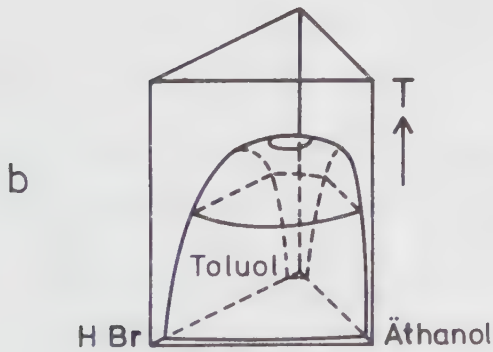
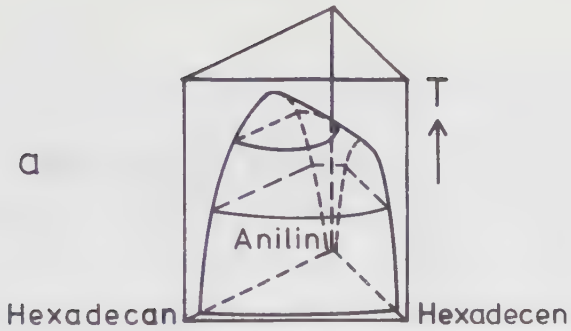


Abb. 31 : Schematische Darstellung ternärer Systeme als Funktion der Temperatur für $p = \text{const}$ nach Francis (12)

Umgekehrt bewirkt eine Druckerhöhung; bei konstanter Temperatur ebenfalls immer eine Verbreiterung der Entmischungsfläche. Dies ist in den Abbildungen 32 und 33 gezeigt, welche aus den Darstellungen im Gibbs'schen Dreieck gewonnen worden sind. Hier ist bei jeweils konstanter Temperatur der Molenbruch des Wassers gegen den Molenbruch des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalins im wasserfreien organischen Bestandteil der Mischung aufgetragen. Man erkennt außerdem gut, wie sich die Mischbarkeit mit Wasser ändert, wenn der eine Kohlenwasserstoff allmählich durch den anderen ersetzt wird.

Bei niedrigen Drücken ist die Entmischungsfläche auf die an trans-Decahydronaphthalin reiche Seite beschränkt. Ihre Form erinnert hier (Abb. 21, 350°C und 370 bar / Abb. 23, 370°C und 640 bar) an die Systeme Wasser - tert. Amylalkohol - Glycerin (aus 12) und Phenol - Wasser - Isobuttersäure (13), die in Abbildung 34 dargestellt sind. Auffällig ist der unsymmetrische durchhängende Verlauf der Phasengleichgewichtskurve, was sich bei höheren Drücken noch verstärkt. Sie schiebt sich verbreiternd über den gesamten Konzentrationsbereich. So entsteht ein Entmischungsband, das bei höheren Drücken (Abb. 32, 800 bar) fast symmetrisch in Bezug auf gleiche Konzentrationen von trans-Decahydronaphthalin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin ist. Von hier ab dreht sich das Lösungsvermögen der beiden Kohlenwasserstoffe gegenüber dem Wasser um.

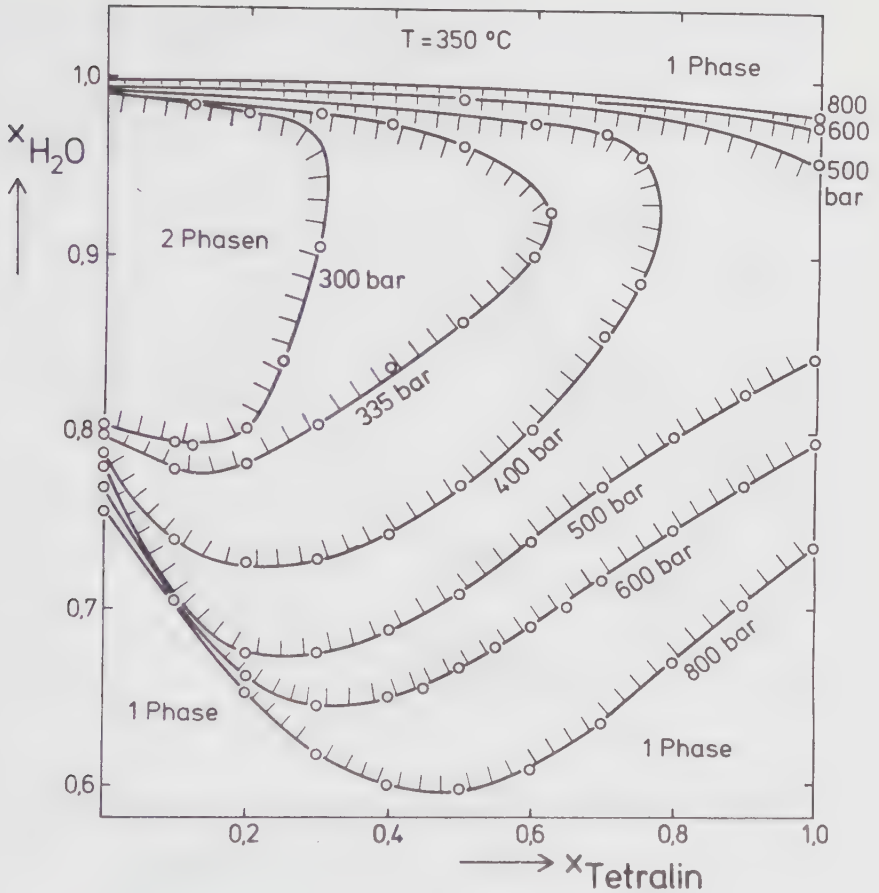


Abb. 32 : Form der Entmischungsfläche im ternären System
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
trans-Decahydronaphthalin - Wasser
als Funktion von Druck und Zusammensetzung des
organischen Bestandteils der Mischung, $T = 350\text{ °C}$

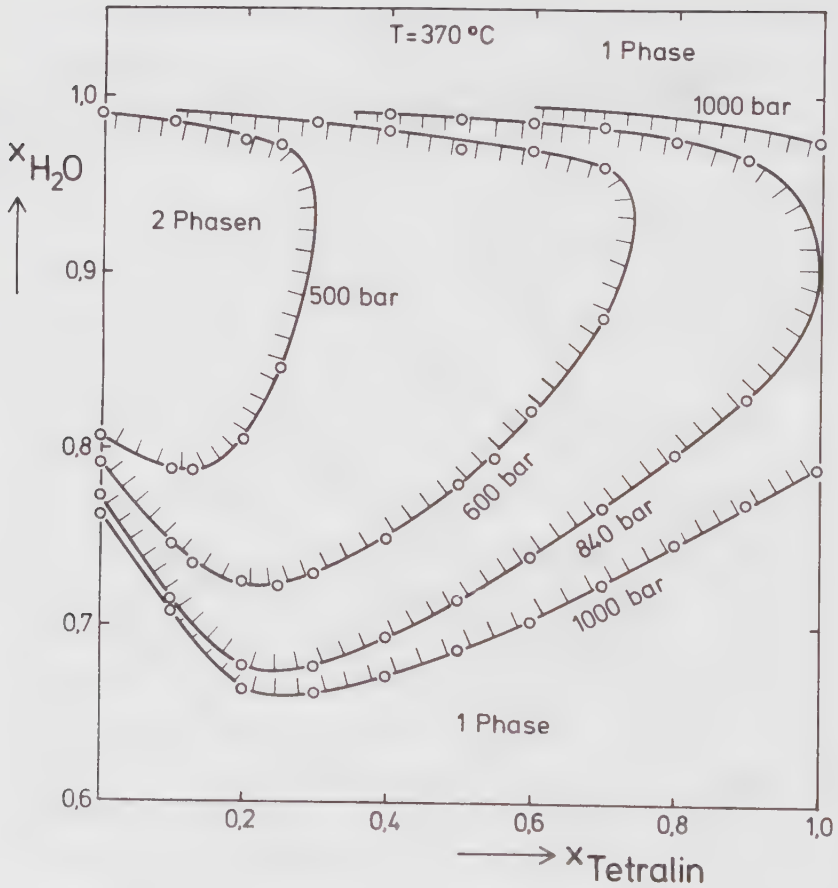


Abb. 33 : Form der Entmischungsfläche im ternären System
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin -
trans-Decahydronaphthalin - Wasser
als Funktion von Druck und Zusammensetzung des
organischen Bestandteils der Mischung, $T = 370^\circ\text{C}$

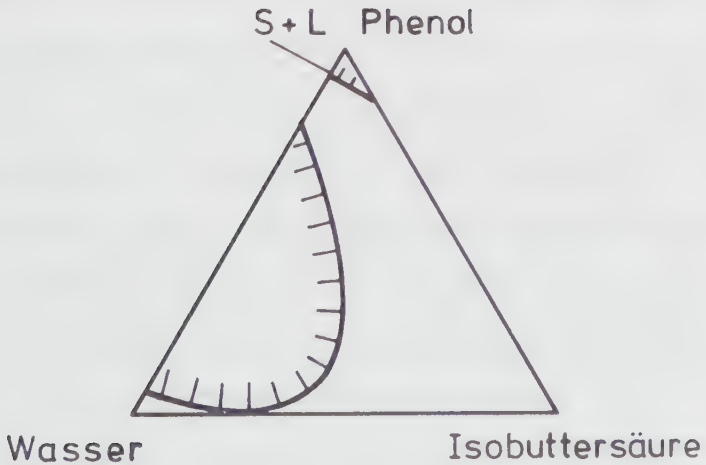
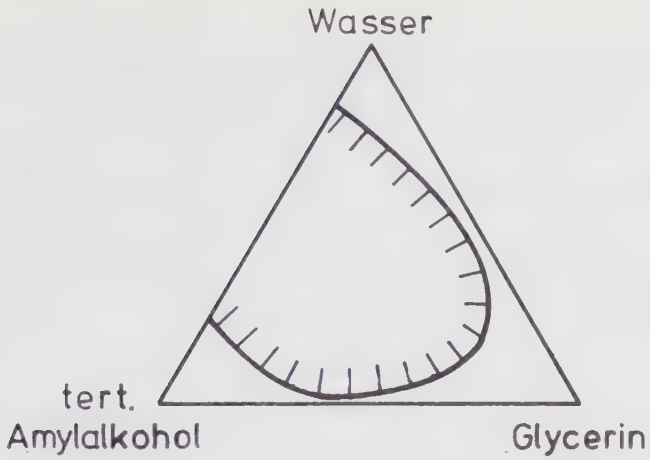


Abb. 34 : Die Systeme

Wasser - tert. Amylalkohol - Glycerin (nach 12) und
Phenol - Wasser - Isobuttersäure (nach 13)

Außerst interessant ist die gegenüber den reinen Komponenten geringere Löslichkeit des Wassers in den Kohlenwasserstoffmischungen, was besonders deutlich aus den Abbildungen 32 und 33 hervorgeht. Vielleicht sind die Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle in den beiden binären wäßrigen Systemen so unterschiedlich, daß eine große Störung eintritt, wenn ein Kohlenwasserstoff durch den anderen ersetzt wird. Einen Hinweis darauf, ob sich dieses Phänomen auf den Unterschied der Substanzen in Bezug auf den aromatischen bzw. aliphatischen Charakter zurückführen läßt, könnte durch Untersuchung des ternären Systems Wasser - Benzol - Cyclohexan erhalten werden.

Aus der Abbildung 25 erkennt man, daß mit zunehmendem Verhältnis von trans-Decahydronaphthalin zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin sich die jeweils bei der höchsten Temperatur liegende $p(T)$ - Isoplethe mit konstantem Kohlenwasserstoffverhältnis kontinuierlich von der kritischen Kurve des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser - Systems zu der des bei höheren Temperaturen liegenden trans-Decahydronaphthalin - Wasser - Systems verschiebt. Auch dies ist ein Beweis für die unter a) angenommene Möglichkeit und zeigt deutlich die besseren Lösungseigenschaften des Wassers für einen aromatischen als für einen aliphatischen Kohlenwasserstoff.

4.4. Vergleichende Betrachtung des Phasenverhaltens binärer wäßriger Systeme - Versuch einer Systematik

In den letzten Jahren sind viele binäre wäßrige Systeme bei hohen Drücken und Temperaturen untersucht worden, so daß es angebracht erscheint, eine allgemeine Systematik zu versuchen.

In Abbildung 35 sind fast alle bisher bekannten kritischen Kurven binärer wäßriger Systeme eingezeichnet (Literaturzitate in der Legende dazu). Sie entsprechen einerseits einem Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art mit Druckminimum (1,4-Difluorbenzol, Fluorbenzol, Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol, n-Propylbenzol, Cyclohexan und n-Heptan) und ohne Druckminimum (Kohlendioxid, Äthen, Propen, Xenon, Methan, Äthan, Stickstoff, Propan, n-Butan, n-Pentan, 2-Methylpentan und Hexadecan), andererseits einem Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (Naphthalin, Biphenyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, cis- und trans-Decahydronaphthalin). Beim System Argon - Wasser tritt eine Entmischung in der Gasphase 2. Art auf. Charakteristisch ist bei allen Kurven, daß die zu höheren Temperaturen hin steil ansteigenden Äste bei genügend hohen Drücken etwa gleiche Steigungen aufweisen. Dies trifft bei geringen Drücken nicht zu. Hier werden die Kurven um so flacher, je weiter sie zu höheren Temperaturen verschoben liegen. Wahrscheinlich beruht dieser Effekt auf der normalerweise geringeren Dichte und höheren Kompressibilität der fluiden Phasen bei höheren Temperaturen.

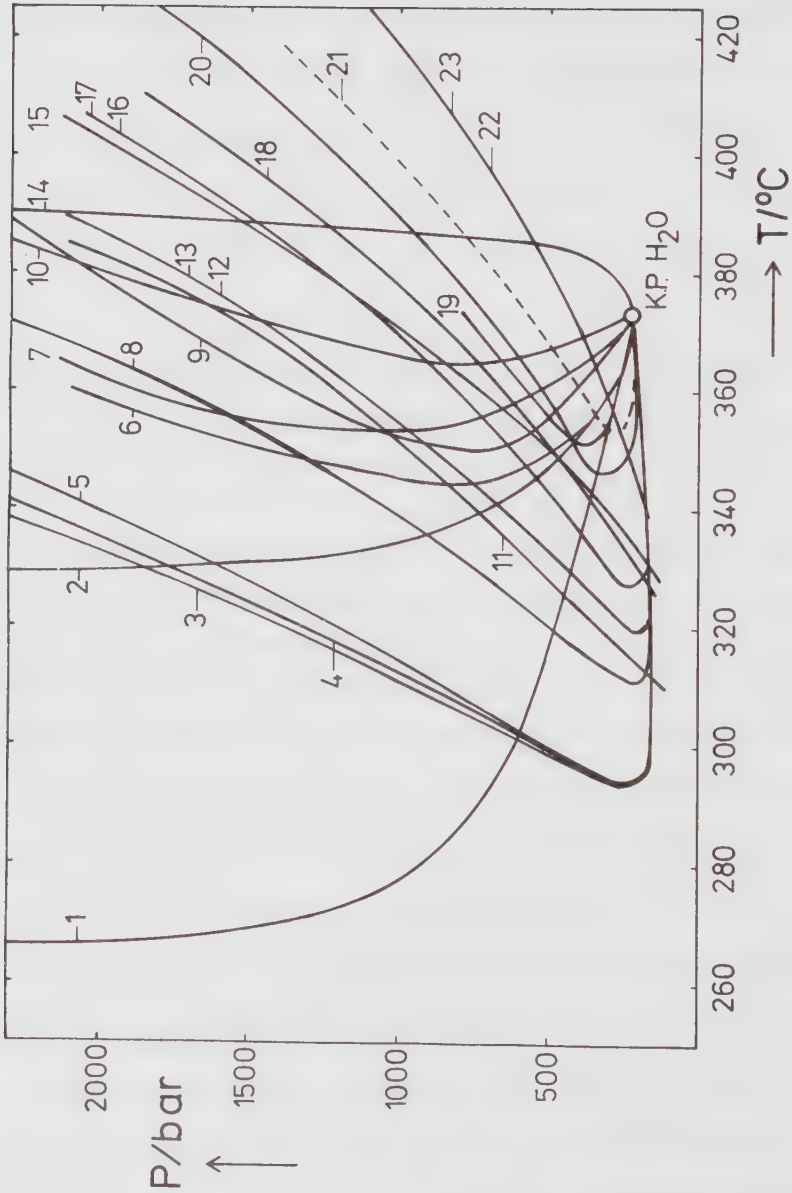


Abb. 35 : Kritische Kurven wäßriger Systeme -
eine Übersicht

Legende zu Abbildung 35 mit Literaturzitat

Nr. in Abb.	Substanz	Nr. in Abb.	Substanz
1	Kohlendioxid (14)		Propan (20)
2	Äthen (15, 28)	15	Biphenyl (21)
3	Propen (15)	16	1,3,5-Trimethylbenzol (3)
	1,4-Difluorbenzol	17	n-Propylbenzol (3)
	(diese Arbeit)	18	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin
4	Fluorbenzol		(diese Arbeit)
	(diese Arbeit)	19	n-Butan (17)
5	Benzol (3)	20	Cyclohexan (21)
6	Xenon (16)		n-Pentan (22)
7	Methan (16)		2-Methylpentan (22)
8	Toluol (3)	21*	n-Heptan (21, 22)
9	Äthan (17)	22	cis-Decahydronaphthalin
10	Stickstoff (18)		(diese Arbeit)
11	Naphthalin (3)	23	trans-Decahydronaphthalin
12	Äthylbenzol (3)		(diese Arbeit)
13	o-Xylol (3)		Hexadecan (23)
14	Argon (19)		

*wegen beginnender Zersetzung nicht vollständig ausgemessenes System, Kurve deshalb gestrichelt gezeichnet

Im folgenden wird nur auf diese steil ansteigenden Äste Bezug genommen, die man als Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte interpretieren kann.

Es ist zunächst etwas problematisch, die verschiedenen Substanzen in eine Reihenfolge der Mischbarkeit mit Wasser anzuordnen. So sind zum Beispiel bei 360°C und 300 bar zwar Naphthalin, o-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol, Cyclohexan und n-Butan in allen Konzentrationsbereichen mit Wasser mischbar und Äthan nicht; bei 1300 bar ist der Sachverhalt jedoch umgekehrt. Noch stärker zeigt sich dieser Druckeinfluß bei Propan. Auch Biphenyl mischt sich bei höheren Drücken besser als 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin mit Wasser, und die entsprechende kritische Kurve schneidet auch noch die des 1,3,5-Trimethylbenzol - Wasser - Systems. Weiterhin sind nicht alle Kurven in einem genügend großen Druckbereich vermessen worden, sodaß ein direkter Vergleich bei hohen Drücken nicht möglich ist, wo eine Umkehrung der gegenseitigen Mischbarkeit von Wasser mit den verschiedenen Kohlenwasserstoffen nicht mehr aufzutreten scheint.

Die Reihenfolge der Substanzen in Tabelle 10 ergibt sich folgendermaßen:

Zunächst werden die zu hohen Drücken und Temperaturen hin steil ansteigenden Äste der kritischen $p(T)$ - Kurven mit einer Isobaren bei zum Beispiel 2000 bar geschnitten und

die entsprechenden Substanzen nach steigendem Temperaturwert geordnet. Wo dies nicht möglich ist, werden Analogieschlüsse gezogen. Bei den Aliphaten zum Beispiel ist der Druckwert des Temperaturminimums umso größer, je besser die Mischbarkeit mit Wasser bei hohen Drücken ist:

	$T_{\min}/^{\circ}\text{C}$	p/ bar
Methan	353	990
Ethan	350	730
Propan	347	650
n-Butan	351	380
Cyclohexan	346	350
n-Pentan	351	340
2-Methylpentan	352	310
n-Heptan	353	290
Hexadecan	362,5	244,4

Angegeben sind in der Tabelle 10 für den Kohlenwasserstoff jeweils

a) der von Kreglewski (24) zur theoretischen Darstellung von Gas-Gas-Gleichgewichten verwendete Parameter

$$D^2 = \frac{3 R T_c}{2 V_c} .$$

Er ist vom Hildebrandschen Löslichkeitsparameter (25)

$$D^2 = - \frac{E}{V}$$

Tabelle 10:

	D^2 (bar)	$\frac{D^2}{V}$ ($\frac{\text{bar}^2}{\text{l}}$)	$\alpha \cdot 10^{25}$ (cm^3)	G_1 ($\text{\AA}$)	G_2 ($\text{\AA}$)	G_3 ($\text{\AA}$)	G_4 ($\text{\AA}$)	G_5 ($\text{\AA}$)	G_6 ($\text{\AA}$)	T_c (K)	T_{2000} ($^{\circ}\text{C}$)
Kohlendioxid	397,2	4217	26,5	3,897	4,07-4,49	4,5	4,00	4,00	-	304,2	276,5
Äthen	272,9	2141	42,6	4,232	4,523	-	4,07	4,42	-	282,4	-
Propen	248	1370	62,6	-	-	4,1	4,67	4,95	-	365	329
1,4-Difl.benz.	-	-	102,4	-	-	-	-	-	5,46*	356,2	333
Fluorbenzol	253	932	102,2	-	-	4,7	-	5,93	5,30	560,1	335
Benzol	266	1023	103,2	5,27	6,92	4,5-6	5,63	5,63	5,26	562,1	339,5
Xenon	298,5	2500	40	4,055	4,07	3,4-4	-	4,22	-	298,8	358,5
Methan	241	2439	26	3,796	3,81	2,9-3,2	3,81	3,84	-	190,6	362
Toluol	228	713	122,6	5,932	(12,0)	4,9	5,93	6,28	5,64	591,7	366
Äthan	258	1746	44,7	4,418	3,954	3,7	4,38	4,43	-	305,4	379
Stickstoff	172,3	1915	17,6	3,749	3,71	3,2	-	3,54	-	90	380
Naphthalin	224	549	175,2	-	-	-	-	6,76	6,1*	748,4	382,8
Äthylbenzol	208	548	142,6	-	-	5,2	-	6,67	5,97*	617,1	386,7
o-Xylol	205	541	141	-	-	-	-	6,64	5,97	630,2	386,7
Argon	249,2	3345	16,3	3,465	3,405	3	-	3,35	-	74,5	389,5
Propan	242,7	1295	62,9	5,061	5,637	4,1-4,3	5,24	5,03	-	369,8	400
Biphenyl	206,5	439	169,3	-	-	5,8	-	6,94	6,6*	789	402,6
1,3,5-Trim.b.	182,6	426	164	-	-	-	7,71	7,14	6,3*	637,3	405
n-Propylbenz.	178,4	405	162	-	-	-	-	6,98	6,3*	638,3	405
1,2,3,4-Thn.	196	437	169,3	-	-	-	-	7,04	6,7*	719	414*
n-Butan	204,1	791	81,2	4,997	4,971	4,6-5,2	5,87	5,59	-	425,2	-
Cyclohexan	221	714	108,7	6,093	-	4,8	6,14	5,98	5,63	553,4	430*

Tabelle 10
(F. S. 78)

	D^2 (bar)	$\frac{D^2}{V_c}$ ($\frac{\text{bar}}{\text{cm}^3}$)	$\alpha \cdot 10^{25}$	G_1 ($\text{\AA}^3$)	G_2 ($\text{\AA}^3$)	G_3 ($\text{\AA}^3$)	G_4 ($\text{\AA}^3$)	G_5 ($\text{\AA}^3$)	G_6 ($\text{\AA}^3$)	T_c (K)	T_{2000} ($^{\circ}\text{C}$)
n-Pentan	187	601	99,5	5,769	-	4,8	6,099	6,11	5,58*	469,6	-
2-Methylpent.	167	457	118	-	8,88	4,9	-	6,52	5,88*	497,5	-
n-Heptan	160	386	136,1	-	-	-	-	7	6,25	540,2	-
cis-Decalin	166	326	173,8	-	-	-	-	7,55	6,9*	702,2	-
tr,-Decalin	166	326	175,6	-	-	-	-	7,55	6,9*	690	-
n-Hexadecan	95	102	302	-	-	-	-	11	8,5*	717	-

Anmerkungen:

Werte der kritischen Daten aus (29), wenn nicht angegeben - aus (30) oder (31)

α -Werte aus (36), oder berechnet aus $P_E + P_A$ (36), oder aus n_D (30) berechnet

G_1 aus (32), Berechnung aus Viskositätsdaten, Gültigkeitsbereich 300-1000 K

G_2 aus (32), Berechnung aus dem 2. Virialkoeffizienten

G_3 aus (33), vergl. auch Abbildung 37

G_4 aus (34)

G_5 berechnet mit $G = 0,1866 V_c^{\frac{1}{3}} Z_c$, wobei $Z_c = \frac{p_c V_c}{R T_c}$; nach (35)

G_6 aus (8), Bestimmung aus Absorptions-

messungen von Gasen in der jeweiligen Flüssigkeit, * bedeutet: Wert aus Reihe abgeschätzt

T_{2000} : vergl. Text und Abbildung 36, * bedeutet: Wert abgeschätzt

Die Werte der kritischen Kurven von den in dieser Arbeit untersuchten wäßrigen Systemen befinden sich in den Tabellen der Meßergebnisse.

nach der Hypothese von van Dranen abgeleitet (26), daß die potentielle Energie am kritischen Punkt gleich

$$E = - \frac{3 R T_c}{2}$$

ist. Nach Kaplan kann er zur Voraussage eines Gas-Gas-Gleichgewichts verwendet werden (27).

b) ein davon abgeleiteter Parameter $\frac{D^2}{V_c}$.

c) die Polarisierbarkeit α bei Normalbedingungen.

d) nach verschiedenen Methoden bestimmte Werte für den Moleküldurchmesser σ . Es wird dabei kein Wert auf den Absolutbetrag gelegt, sondern die Moleküle sollen nur ihrer Größe nach eingeordnet werden können. Die Bestimmungsmethode ist jeweils angegeben.

e) die kritische Temperatur T_c der reinen Substanz.

f) der Temperaturwert T_{2000} der kritischen Kurve bei 2000 bar, wenn dies anzugeben möglich ist.

Zunächst ist keine Systematik betreffend der Parameter festzustellen. Es fällt auf, daß die Werte des Kreglewski-Parameters D^2 von etwa gleicher Größenordnung sind.

Um sinnvolle Vergleiche durchführen zu können, werden die Substanzen in mehrere Gruppen unterteilt, und zwar wird unterschieden in kugelförmige Moleküle (siehe 4.4.1.), Aromaten (siehe 4.4.2.) und Aliphaten (siehe 4.4.3.). Außerdem wird der Übergang vom aromatischen zum aliphatischen Charakter verfolgt (siehe 4.4.4.).

Die Substanzen sind jeweils nach ihrer abnehmenden Mischbarkeit mit Wasser in den Tabellen 11 bis 14 angeordnet.

4.4.1. Kugelförmige Moleküle

<u>Tabelle 11</u>	D^2 (bar)	$\frac{D^2}{V_c}$ ($\frac{\text{bar}}{\text{l}}$)	$\alpha \cdot 10^{25}$ (cm^3)	σ_1 (Å)	σ_2 (Å)	T_c (K)
Xenon	298,5	2500	40	4,06	4,07	298,8
Methan	241	2439	26	3,8	3,81	190,7
N ₂	172,3	1915	17,6	3,75	3,71	126,1
Argon	249,2	3345	16,3	3,47	3,41	151
Krypton	279,4	3029	24,8	3,64	3,68	209,5
Neon	130,8	3134	4	2,86	2,76	44,4
H ₂	58,8	843	7,9	2,92	2,96	33,3
Helium	10,6	172	2,1	2,58	2,57	5,3

Im zweiten Teil der Tabelle 11 sind einige Gase aufgenommen, deren Phasenverhalten mit Wasser noch nicht untersucht worden ist.

Aus der Tabelle geht hervor, daß sich mit wachsendem α und σ die kritische Kurve zu tieferen Temperaturen hin verschiebt. Wenn die Daten der Gase He, Ne, H_2 und Krypton damit verglichen werden, sollte man folgende Reihenfolge der kritischen Kurven erwarten können:

Xe - H_2O / CH_4 - H_2O / N_2 - H_2O / Kr - H_2O / Ar - H_2O
 H_2 - H_2O / Ne - H_2O / He - H_2O

4.4.2. Aromaten

Tabelle 12

	D^2	$\frac{D^2}{V_c}$	$\alpha \cdot 10^{25}$	σ_3	σ_5	σ_6
	(bar)	($\frac{\text{bar}}{l}$)	(cm^3)	($^\circ$)	($^\circ$)	($^\circ$)
Fluorbenzol	253	932	102,2	4,7	5,93	5,3
Benzol	266	1023	103,2	4,5-6	5,63	5,26
Toluol	228	713	122,6	4,9	6,28	5,64
Naphthalin	224	549	175,1	-	6,76	6,1
Äthylbenzol	208	548	142,6	5,2	6,67	5,97
o-Xylol	205	541	141	-	6,64	5,97
Biphenyl	206,5	439	207,3	5,8	6,94	6,6
1,3,5-Trim.b.	182,6	425	164	-	7,14	6,3
n-Propylbenz.	178,4	405	162	-	6,98	6,3
Tetralin	196	439	169,3	-	7,04	6,7

Die experimentell gefundene Reihenfolge der kritischen Kurven entspricht hier in etwa der Molekülgröße des Mischungspartners. Die Polarisierbarkeit α bewirkt nur im Falle des

Naphthalins eine eindeutige Verbesserung. Die Unterschiede bei den letzten Molekülen sind so gering, daß daraus keine Reihenfolge abgeleitet werden kann. In der Tat liegen ja die entsprechenden Kurvenäste auch im gleichen Temperaturgebiet. Auch die Werte von $\frac{D^2}{V_c}$ liegen richtig, was in Abbildung 36 demonstriert ist, wo dieser Parameter gegen T_{2000} aufgetragen ist.

Nicht eingeordnet werden können das Fluorbenzol und 1,4-Difluorbenzol, was schon in 4.1. besprochen worden ist.

4.4.3. Aliphaten

Tabelle 13

	D^2 (bar)	$\frac{D^2}{V}$ $(\frac{\text{bar}^2}{\text{l}})$	$\alpha \cdot 10^{25}$ (cm^3)	σ_3 ($^\circ$)	σ_4 ($^\circ$)	σ_6 ($^\circ$)
Methan	241	2439	26	2,9-3,2	3,81	-
Ethan	258	1746	44,7	3,7	4,38	-
n-Propan	243	1295	62,9	4,1-4,3	5,24	-
n-Butan	204	791	81,2	4,6-5,2	5,87	-
Cyclohexan	221	714	108,7	4,8	6,14	5,63
n-Pentan	187	601	99,5	4,9	6,1	5,58
2-Methylpent.	167	457	118	-	-	5,88
n-Heptan	160	386	136,1	-	-	6,25
Decalin	166	326	173,2	-	-	6,9

Aus der Tabelle 13 geht hervor, daß sich die kritische Kurve mit größer werdendem α und σ zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Interessant ist, daß auch hier die Werte des Parameters $\frac{D^2}{V_c}$ genau die gefundene Reihenfolge wiedergeben (vergl. Abb. 36), was für D^2 nicht zutrifft. Die starke Zunahme der Polarisierbarkeit α vermag nur im Falle der Systeme Cyclohexan - wasser verglichen mit n-Pentan - wasser die von der Molekülgröße her zu erwartende Reihenfolge umzukehren.

4.4.4. Der Übergang vom aromatischen zum aliphatischen Charakter

Tabelle 14

	D^2 (bar)	$\frac{D^2}{V_c}$ ($\frac{\text{bar}}{\text{l}}$)	$\alpha \cdot 10^{25}$ (cm^3)	σ_3 ($^\circ$)	σ_5 ($^\circ$)	σ_6 ($^\circ$)
Benzol	266	1023	103,2	4,5-6	5,63	5,76
Toluol	228	713	122,6	4,9	6,28	5,64
Naphthalin	224	549	175,2	-	6,76	6,1
Äthylbenzol	208	548	142,6	5,2	6,67	5,97
Biphenyl	207	439	207,3	-	6,94	6,6
n-Propylbenz.	278	405	162	-	6,98	6,3
Tetralin	196	437	169,3	-	7,04	6,7
Cyclohexan	221	714	108,7	4,8	5,98	5,63
Decalin	166	326	173,2	-	7,55	6,9

Anhand der Tabelle 14 kann der Effekt der Verschlechterung der Mischbarkeit mit Wasser durch zunehmenden aliphatischen Charakter des Kohlenwasserstoffs deutlich demonstriert werden. So ist Cyclohexan zum Beispiel nur etwas größer als Benzol, die angegebenen Parameter sind von gleicher Größenordnung, aber die kritische Kurve liegt um etwa 80° zu höheren Temperaturen hin verschoben. Deutlich kommt dies auch bei den Substanzen Naphthalin - 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - trans-Decahydronaphthalin zum Ausdruck. Bei der Reihe Benzol - Toluol - Äthylbenzol - n-Propylbenzol - 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin wird dem aromatischen Kern ein immer größeres aliphatisches Stück angehängt, was jeweils zu einer Löslichkeitsverschlechterung führt.

Nicht ganz in dieses Bild paßt das Biphenyl, dessen kritische Kurve nahe der des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalins liegt. Hier ist offenbar die Molekülgröße von ausschlaggebender Bedeutung geworden.

4.4.5. Schlußfolgerungen

Der Kreglewski-Parameter D^2 gibt die richtige Voraussage, ob eine "Entmischung in der Gasphase" auftritt.

Für die Lage der kritischen Kurve im Falle der Kohlenwasserstoffe ist primär entscheidend, ob ein π -Elektronensystem

vorhanden ist oder nicht. So liegt die kritische Kurve von Propen bei tieferen Temperaturen als die von Propan. Analoges ergibt der Vergleich von Benzol mit Cyclohexan oder von Naphthalin mit Decahydronaphthalin.

Bei Molekülen mit dem gleichen π -Elektronensystem entscheidet der Moleküldurchmesser σ die Reihenfolge. Ein größerer Durchmesser verschiebt die kritische Kurve zu höheren Temperaturen.

Bei den kugelförmigen Molekülen, zu denen auch Stickstoff gerechnet wird, wirkt sich ein größerer Durchmesser löslichkeitsverbessernd aus im Gegensatz zu den anderen Substanzen.

Innerhalb der Aromaten bzw. Aliphaten gibt der Parameter $\frac{D^2}{V_c}$ die richtige Reihenfolge wieder.

Die Polarisierbarkeit allein scheint fast keinen Einfluß zu haben.

Kohlendioxid paßt sich gut in dieses Schema ein: Es hat einen kleinen Durchmesser σ , und die Werte für D^2 und $\frac{D^2}{V_c}$ (vergl. auch Abb. 36) sind die größten aller betrachteten Substanzen. Dementsprechend ist es auch mit Wasser am besten mischbar.

Überhaupt ergibt ein Vergleich mit der Wasserlöslichkeit bei Zimmertemperatur und Normaldruck, daß die Verhältnisse

ganz ähnlich sind: Xenon ist besser löslich als Argon, Benzol besser als Toluol, Propen besser als Propan und Äthan besser als Butan, um nur einige charakteristische Beispiele anzuführen (vergl. Abb. 35).

Franks und Reid (33) haben die Löslichkeit vieler Nicht-elektrolyte in Wasser bei Normalbedingungen aufgetragen gegen deren Moleküldurchmesser und erhielten ein Maximum bei einem Durchmesser von etwa 3,5 - 5 Å. Aus dem Diagramm (Abb. 37) schlossen sie, daß entsprechend der Theorie von Frank und Evans (37) durch apolare gelöste Stoffe die Clusterbildung in Wasser verstärkt wird und die jeweilige Substanz sich umso besser löst, je besser sie das gebildete "Loch" ausfüllt. Dadurch läßt sich zum Beispiel die unterschiedliche Auswirkung der Molekülgröße erklären (Xenon - Argon, Propan - Butan).

Vielleicht könnte man ähnliche Überlegungen auch für das Lösungsverhalten bei hohen Temperaturen und Drücken anstellen. Nach Luck (38) sind ja in Wasser Strukturen bis zum kritischen Punkt nachweisbar.

Natürlich darf bei dieser Betrachtung nicht übersehen werden, daß sich die Konzentrationsverhältnisse bei den verdünnten wäßrigen Lösungen und den hier betrachteten kritischen Kurven sehr stark unterscheiden, und daß die obigen Hinweise ja typisch für niedrige Temperaturen sind. Da aber gewisse Übereinstimmungen auftreten, kann man wohl vermuten,

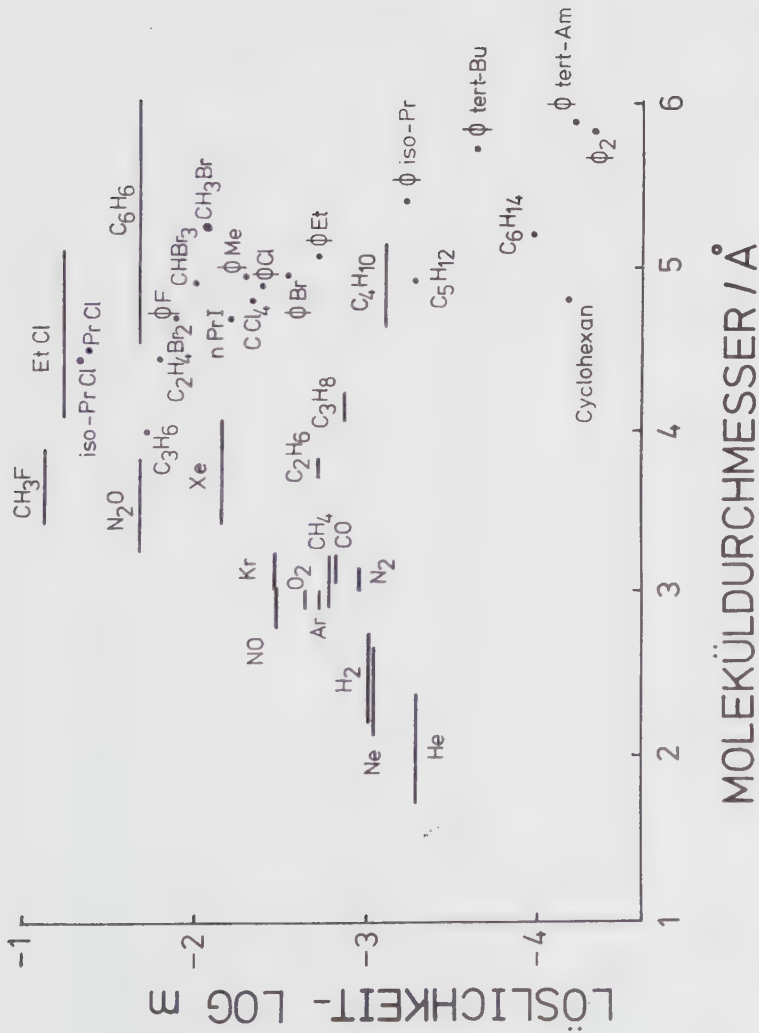


Abb. 37 : Löslichkeit von Nichtelektrolyten in Wasser als Funktion des Moleküldurchmessers nach Franks und Reid (33)

daß für die Entmischung jeweils die gleichen molekularen Parameter verantwortlich sein könnten.

Wenn auch die Zusammenhänge kompliziert sind und bis jetzt keine umfassende Beschreibung erlauben, so können doch zwei Größen herausgestellt werden, die offensichtlich das Mischungsverhalten von Nichtelektrolyten mit Wasser bestimmen: Durch das Vorhandensein von π -Elektronensystemen einerseits und durch den Moleküldurchmesser andererseits lassen sich die experimentell beobachteten Mischungserscheinungen bei hohen Temperaturen und Drücken qualitativ gut erklären.

5. Tabellen der Meßwerte

Tabelle 1:

Phasengleichgewichte flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig
im System Fluorbenzol - Wasser: p-T-Daten an der Phasen-
grenze; T in °C, p in bar, x in Mol% C₆H₅F
u = Dreiphasenlinie

<u>3,0%</u>		<u>8,21%</u>		<u>10,68%</u>	
T	p	T	p	T	p
343,5	3710	361,0	3758	361,0	3650
340,7	3500	357,0	3520	356,0	3350
338,5	3300	352,5	3210	354,0	3160
335,0	3100	349,0	3000	351,0	3000
331,5	2900	345,5	2800	348,0	2810
328,8	2700	342,5	2610	344,5	2590
325,8	2500	339,0	2400	339,5	2305
322,5	2300	336,0	2210	336,0	2100
319,2	2110	331,0	2000	333,0	1960
308,5	1560	328,0	1800	330,0	1800
305,8	1400	324,0	1600	326,0	1600
301,5	1200	319,5	1400	321,0	1390
296,8	1010	315,5	1200	316,0	1200
292,2	800	310,0	1000	312,0	1000
287,0	670	305,0	800	307,0	801
285,2	590	301,0	600	301,5	600
284,2	570	298,0	500	297,5	440
283,2	500	295,0	376	295,0	350
281,2	410	294,5	342	294,0	263
280,0	320	295,5	172	294,5	190
273,5	250	296,0	163	296,0	174
280,0	150			297,0	161
290,0	110			298,0	154
304,5	110			299,5	146
322,5	135			301,0	146

Fortsetzung Tab. 1:

<u>15,33%</u>		<u>19,7%</u>		<u>27,0%</u>	
T	p	T	p	T	p
359,2	3460	349,0	2900	345,0	2095
354,5	3180	346,0	2710	342,0	1960
349,8	2870	342,5	2510	338,0	1820
349,3	2754	339,0	2300	334,5	1680
345,5	2650	335,5	2110	330,5	1540
344,5	2580	331,0	1900	327,0	1400
342,2	2455	327,0	1700	323,0	1260
339,8	2330	322,5	1500	319,5	1120
337,2	2170	318,0	1300	314,0	980
335,0	2055	314,0	1100	309,5	840
329,5	1785	309,5	897	305,0	700
326,7	1625	306,0	800	300,0	560
322,6	1460	305,5	777	294,5	596
320,2	1340	304,5	750	291,0	501
317,0	1195	302,0	649	288,0	400
314,0	1080	297,5	500	286,0	301
308,7	890	296,0	447		
305,2	745	295,0	400		
303,5	683	294,0	278		
301,5	600	297,0	157		
298,8	500	304,0	140		
296,5	415	312,0	150		
284,0 ^u	100	324,0	170		
		289,5 ^u	114		
		279,0 ^u	103		
		273,5 ^u	96		

Fortsetzung Tab. 1:

<u>35,5%</u>		<u>kritische Kurve:</u>	
T	p	T	p
328,6	2630	360,0	3420
326,7	2530	350,0	2850
324,2	2400	340,0	2290
322,5	2290	330,0	1770
319,5	2140	320,0	1315
316,5	1980	310,0	900
313,5	1790	300,0	495
309,6	1600	295,0	340
306,5	1450	294,0	250
303,2	1290	295,0	190
299,5	1100	304,0	140
293,7	900	313,0	150
287,8	706	324,0	170
285,2	604		
282,0	502		
279,0	407		
274,2	272		

Tabelle 2:

Phasengleichgewichte flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig
im System 1,4-Difluorbenzol - Wasser: p-T-Daten an der
Phasengrenze; T in °C, p in bar, x in Mol% $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$

^u = Driphasenlinie llg

<u>3,14%</u>		<u>7,84%</u>		<u>9,3%</u>	
T	p	T	p	T	p
339,5	3445	352,0	3170	349,5	3015
336,0	3205	348,8	3000	347,8	2870
333,0	3000	345,2	2800	346,0	2795
330,0	2800	342,0	2600	342,8	2600
324,0	2430	338,0	2345	339,5	2400
320,5	2200	334,6	2200	335,5	2200
316,8	2005	330,8	2000	329,8	1900
313,0	1805	327,2	1800	326,8	1710
309,6	1600	323,0	1600	322,0	1500
305,8	1400	319,2	1400	317,5	1295
302,0	1200	312,5	1150	312,7	1090
297,8	1000	309,5	1000	308,2	900
293,8	805	305,0	810	303,0	705
289,8	600	300,0	605	298,0	500
287,6	540	296,2	460	294,8	390
285,3	440	294,5	400	293,5	300
283,0	260	292,0	220	293,4	270
283,0	200	293,0	200	293,7	230
285,5	160	295,5	170	294,0	210
299,0	110	298,0	150	295,8	170
313,8	130	300,0	150	297,0	150
		305,2	140	298,0	145
		311,2	130	305,0	135
		325,0	155	308,0	135
		280,0 ^u	100	312,8	140
		270,0 ^u	92	319,2	150
		260,0 ^u	80	322,5	160

Fortsetzung Tab. 2:

<u>17,2%</u>		<u>27,6%</u>		<u>37,6%</u>	
T	p	T	p	T	p
348,6	2940	350,8	3510	332,5	3590
344,0	2700	346,5	3300	330,0	3400
340,7	2500	343,5	3100	326,5	3200
337,2	2290	340,3	2900	323,8	3000
333,6	2100	336,5	2700	321,0	2800
332,0	2000	332,8	2500	317,8	2600
329,0	1860	328,8	2300	314,5	2400
325,3	1600	325,5	2100	310,5	2200
323,5	1650	322,0	1900	307,5	2000
317,8	1350	318,3	1700	304,8	1810
313,0	1150	308,0	1200	301,0	1600
308,2	950	303,3	1000	297,0	1400
302,6	750	298,3	810	289,8	1100
297,2	560	294,8	700	287,3	1000
295,2	460	292,0	620	282,3	800
293,8	400	287,3	500	276,0	610
291,5	270	285,0	410	269,0	440
289,0	240	284,3	400	266,8	370
298,0	135	282,8	340	264,8	330
311,0	125	281,5	270	262,0	275
		277,5	210		
		272,8	190		

kritische Kurve:

350,0	2970	310,0	950	295,0	190
340,0	2370	300,0	560	300,0	150
330,0	1830	295,0	375	312,8	140
320,0	1360	293,0	270	322,5	160

Tabelle 3:

Phasengleichgewichte flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig ($lg = +$) und flüssig-flüssig-gasförmig ($llg = ^u$) im System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser: p-T-Daten für $x = \text{const}$ an der Phasengrenze; T in $^{\circ}\text{C}$, p in bar, x in Mol% $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$

<u>0,6%</u>		<u>0,98%</u>		<u>0,98%</u>	
T	p	T	p	T	p
389,0	2570	382,5	2280	304,8	185
386,8	2550	375,5	1980	303,0	160
379,8	2300	372,2	1880	300,0 ^u	100
370,0	1930	367,0	1710	324,0 ⁺	125
363,8	1720	362,0	1570	332,2 ⁺	140
357,8	1520	357,5	1380	337,2 ⁺	150
352,2	1320	355,8	1350	341,5 ⁺	160
345,0	1140	351,5	1210	347,8 ⁺	170
340,5	1000	348,5	1160	356,0 ⁺	185
337,0	920	343,2	1010	362,2 ⁺	200
330,5	780	340,2	940		
324,8	630	337,0	840		
318,8	490	333,8	785		
312,5	350	331,2	730		
308,8	250	328,0	660		
304,8	170	324,5	590		
302,2	120	322,0	525		
301,5 ^u	90	319,5	460		
290,0 ^u	80	316,8	410		
280,0 ^u	70	315,0	375		
		313,8	345		
		311,8	295		
		310,8	265		
		308,8	235		
		306,5	210		

Fortsetzung Tab. 3:

<u>1,5%</u>		<u>3,15%</u>		<u>3,3%</u>	
T	p	T	p	T	p
396,5	2190	391,8	1385	415,8	2100
390,5	2090	388,8	1315	407,8	1870
385,0	1920	382,8	1180	403,5	1740
380,0	1790	377,2	1050	396,8	1530
375,0	1625	372,2	930	387,2	1310
370,0	1460	366,0	825	379,8	1110
363,2	1275	359,2	680	371,0	940
356,5	1060	354,4	595	365,6	820
351,5	955	349,5	520	356,8	660
346,8	850	339,5	380	350,0	530
431,0	730	338,0	350	342,5	410
336,0	610			335,8	300
330,2	480			328,6	240
325,2	390	<u>12,0%</u>		323,5	150
321,0	315	385,4	1200	321,8 ^u	120
316,2	235	381,5	1100		
312,5	170	377,2	1000		
309,5	130	372,8	900		
316,8 ⁺	105	367,2	800		
330,0 ⁺	130	362,0	699		
338,5 ⁺	150	349,5	480		
353,0 ⁺	175				
366,0 ⁺	230				

Fortsetzung Tab. 3:

<u>17,3%</u>		<u>26,0%</u>		<u>kritische Kurve</u>	
T	p	T	p	T	p
410,0	1950	387,5	2160	390,0	1320
401,2	1710	380,8	1820	380,0	1055
394,5	1500	373,8	1480	370,0	835
387,2	1300	369,8	1330	360,0	645
379,8	1100	361,2	1100	350,0	462
369,8	900	355,2	915	340,0	332
360,0	700	347,5	740	330,0	200
343,0	430	336,0	500	321,8 ^u	120
333,5	300	332,4	430	300,0 ^u	90
327,0	220	331,0	400	290,0 ^u	80
		304,0 ^u	98	280,0 ^u	70

Tabelle 4:

Phasengleichgewichte flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig (lg = ⁺) und flüssig-flüssig-gasförmig (llg = ^u) im System cis-Decahydronaphthalin - Wasser: p-T-Daten für x = const an der Phasengrenze; T in °C, p in bar, x in Mol% C₁₀H₁₈

<u>2,38%</u>		<u>7,36%</u>		<u>9,1%</u>	
T	p	T	p	T	p
396,5	690	399,5	720	396,0	705
388,3	605	392,8	640	388,0	595
381,0	510	386,2	570	383,5	539
375,6	445	385,2	550	380,0	502
369,5	405	379,5	490	377,0	468
		377,0	462	354,2	272
		366,5	360	350,0	230
		346,0	206	345,5	226
		325,0 ^u	140	321,0 ^u	130

<u>26,7%</u>	
350,0	1305
345,2	1150
340,2	965
331,8	640
325,0	475
320,2	335
310,0	195
305,0	120

Fortsetzung Tab. 4:

<u>0,2%</u>		<u>19,1%</u>		<u>kritische Kurve</u>	
T	p	T	p	T	p
386,8	1130	412,8	1100	400,0	710
380,0	980	401,8	950	390,0	590
377,8	940	397,0	853	380,0	478
376,8	900	392,8	793	370,0	388
375,5	882	389,8	739	360,0	302
371,0	820	386,2	687	350,0	230
369,8	760	381,0	621	340,0	180
368,0	737	377,2	560	331,2 ^u	158
365,3	678	368,5	462	320,0 ^u	126
360,8	590	361,8	398	310,0 ^u	105
358,0	537	356,5	350		
351,8	440	347,5	265		
350,6	410	344,6	250		
348,8	390	344,4	244		
347,5	364	339,5	220		
346,8	344	336,0	205		
343,0	288	332,8	186		
341,0	250	320,5	126		
339,0	230	317,2	112		
335,0	190				
332,5	170				
331,2 ^u	158				
333,5 ⁺	150				
339,0 ⁺	158				
348,0 ⁺	180				
322,0 ^u	128				
310,0 ^u	105				
293,0 ^u	87				

Tabelle 5:

Phasengleichgewichte flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig
(lg = ⁺) und flüssig-flüssig-gasförmig (llg = ^u) im
System trans-Decahydronaphthalin - Wasser: p-T-Daten für
x = const an der Phasengrenze; T in °C, p in bar,
x in Mol% C₁₀H₁₈

<u>0,55%</u>		<u>0,55%</u>		<u>9,7%</u>	
T	p	T	p	T	p
403,0	1250	359,0 ⁺	205	403,3	782
394,5	1100	330,0 ^u	150	400,0	732
388,5	1000	320,0 ^u	128	394,0	666
382,5	900	310,0 ^u	108	387,5	587
378,8	804	298,0 ^u	90	378,0	482
374,2	718	290,0 ^u	79	349,0	244
370,0	660	280,0 ^u	67	346,2	214
365,7	600			340,2	199
360,5	514	<u>3,0%</u>		343,0 ⁺	180
359,0	500			344,8 ⁺	191
353,0	420	411,8	919	351,5 ⁺	196
350,0	376	403,5	804	353,0 ⁺	200
347,0	334	397,8	714	356,0 ⁺	206
344,2	300	391,0	640	362,0 ⁺	214
341,2	260	384,3	550	339,0 ^u	176
339,0	219	376,2	465	337,5 ^u	173
337,8	199	371,5	416		
336,8 ^u	170	365,0	358		
344,0 ⁺	187	359,5	309		
356,0 ⁺	204	350,2	245		
		355,0 ⁺	217		

Fortsetzung Tab. 5:

<u>18,8%</u>		<u>27,8%</u>		<u>kritische Kurve</u>	
T	p	T	p	T	p
403,8	950	351,0	1650	410,0	870
397,0	834	348,0	1460	400,0	720
390,5	717	345,0	1300	390,0	605
383,5	616	341,0	1100	380,0	490
376,0	521	337,0	940	370,0	395
363,0	408	332,0	730	360,0	315
360,0	362	328,0	660	350,0	240
355,2	321	320,0	420	340,0	185
349,5	277	317,0	330	330,0 ^u	150
335,2	208	313,0	250	320,0 ^u	128
328,6	170	309,0	210	300,0 ^u	90
323,8 ^u	140	306,5	160		
320,0 ^u	131	304,0	146		
308,0 ^u	111	302,5	128		
293,0 ^u	86				

Tabelle 6:

Phasengleichgewichte flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig (lg = +) und flüssig-flüssig-gasförmig (llg = ^u) im ternären System 1,2,3,4,-Tetrahydronaphthalin - trans-Decahydronaphthalin - Wasser: p-T-Daten für x = const an der Phasengrenze; T in °C, p in bar, x in Mol% KW, Tetralin zu Decalin = 2,11 zu 1

<u>1,8%</u>		<u>3,92%</u>		<u>10,0%</u>	
T	p	T	p	T	p
408,0	1580	403,5	1200	399,2	1145
403	1530	396,2	1070	396,0	1070
398,5	1415	388,0	920	393,0	1015
394,0	1300	380,0	775	390,2	955
389,5	1185	370,8	640	389,2	915
385,0	1085	359,2	475	385,8	855
380,5	995	342,0	260	383,5	815
375,5	890	336,5	200	380,5	780
370,8	790	334,5	180	377,2	720
366,5	695	339,3 ⁺	170	373,8	660
362,0	640	349,0	190	369,8	595
357,2	570	326,0 ^u	145	365,5	545
352,5	495	318,0 ^u	130	362,8	505
350,2	450	309,0 ^u	115	359,2	460
347,8	420	300,0 ^u	100	356,5	420
345,2	380	289,5 ^u	85	354,8	395
343,2	360			349,0	340
340,2	325				
336,5	285				

Fortsetzung Tab. 6:

<u>18,0%</u>		<u>20,0%</u>		<u>23,0%</u>	
T	p	T	p	T	p
399,8	1310	405,0	1715	408,5	2015
398,8	1280	401,8	1525	406,0	1850
396,0	1205	396,8	1410	404,0	1740
392,8	1140	393,8	1285	401,2	1630
388,8	1055	391,2	1215	398,2	1500
385,0	975	384,8	1060	395,2	1420
378,8	855	381,0	980	392,5	1335
374,8	795	376,2	855	389,2	1240
370,2	715	372,0	780	386,0	1170
364,5	630	367,8	725	383,2	1080
362,0	595	363,8	645	380,5	1020
358,8	545	358,8	565	376,8	945
354,8	485	351,0	460	374,2	890
350,0	420	347,0	390	371,5	840
347,2	395			368,8	780
344,8	365			365,5	720
341,8	330			362,55	680
339,5	300			359,2	630
337,8	280			355,5	570
335,0	250			351,2	510
333,2	235			346,8	445
330,0	210			342,2	390
				334,7	315
				330,5	275
				328,0	245
				325	210
				323,2	185
				319,8	165

Fortsetzung Tab. 6:

<u>26,0%</u>		<u>26,0%</u>	
T	p	T	p
400,8	1910	353,8	605
398,2	1740	350,8	560
395,8	1635	345,8	490
393,0	1555	342,2	430
390,0	1460	340,8	415
387,5	1370	338,8	385
382,2	1210	336,5	355
379,0	1105	334,5	335
375,8	1035	332,2	305
372,8	980	330,0	300
369,2	890	329,2	290
367,2	830	325,8	240
364,8	795	321,0	200
362,5	735	319,8	185
358,2	665	315,2	155
355,5	645	313,0	140

Tabelle 7:

Phasengleichgewichte flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig ($lg = +$) und flüssig-flüssig-gasförmig ($llg = u$) im ternären System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - trans-Decahydronaphthalin - Wasser: p-T-Daten für $x = \text{const}$ an der Phasengrenze; T in $^{\circ}\text{C}$, p in bar, x in Mol% KW Tetralin zu Decalin = 1 zu 3

<u>1,0%</u>		<u>1,0%</u>		<u>10,0%</u>	
T	p	T	p	T	p
414,0	1520	348,0	345	408,0	935
411,5	1490	346,2	330	405,5	900
409,0	1435	343,2	285	402,2	860
407,5	1405	340,8	260	398,7	810
403,8	1345	339,5	245	395,8	765
399,5	1255	338,5	225	392,8	715
395,8	1175	337,5	215	390,2	685
393,2	1125	336,2	200	387,2	645
389,0	1045	334,8	190	383,8	605
385,8	980	334,4	185	381,2	570
382,2	920	333,5	175	377,5	545
378,8	860	340,2 ⁺	165	375,5	515
375,8	795	346,5 ⁺	175	368,8	445
373,5	740	352,0 ⁺	180	363,8	385
369,0	680	358,8 ⁺	190	360,8	355
365,5	620	364,0 ⁺	200	357,5	325
362,0	575	330,5 ^u	150	334,0	180
359,2	530	318,0 ^u	125	331,8 ^u	170
356,5	490	309,4 ^u	110	325,2 ^u	150
353,5	440	298,0 ^u	90		
350,6	390	284,0 ^u	70		

Fortsetzung Tab. 7:

<u>2,0%</u>		<u>2,0%</u>		<u>4,0%</u>	
T	p	T	p	T	p
416,8	1385	353,5	335	389,0	685
413,8	1315	3510	305	385,9	650
410,5	1245	349,5	290	382,2	600
406,0	1150	347,0	265	379,8	565
402,0	1085	345,8	250	376,8	530
398,5	1020	343,2	225	374,0	500
392,8	925	341,5	205	371,2	470
391,0	885	339,0	200	368,8	440
389,6	855	346,0 ⁺	190	366,0	410
388,2	820	352,0 ⁺	185	363,2	380
386,0	785	360,0 ⁺	200	360,0	350
383,2	735	<u>4,0%</u>		357,5	320
381,0	695			355,0	295
377,5	660	417,0	1120	350,6	260
372,5	600	413,2	1070	347,8	235
368,5	540	412,0	1040	344,6	225
365,0	490	410,2	1020	334,6	170
360,2	425	406,8	955	326,8 ^u	150
358,0	400	403,0	890	315,2 ^u	125
356,0	370	397,5	805	303,2 ^u	100
		394,5	775	340,0 ⁺	180
		391,2	725		

Fortsetzung Tab. 7:

<u>15,0%</u>		<u>15,0%</u>		<u>20,0%</u>	
T	p	T	p	T	p
404,2	1105	348,8	280	379,2	675
402,5	1045	346,5	265	377,0	660
400,2	990	344,2	250	373,0	600
398,2	930	341,5	240	370,4	565
396,5	910	336,0	190	367,2	525
394,0	880	334,2	185	364,0	480
391,5	820	331,8 ^u	155	357,5	410
389,4	775	335,2 ⁺	160	355,2	385
386,5	730	341,2 ⁺	175	353,8	370
383,5	690	346,8 ⁺	185	352,0	355
380,6	650	352,0 ⁺	200	349,5	330
378,0	605	356,8 ⁺	205	341,2	265
373,5	540			339,8	260
371,2	505	<u>20,0%</u>		337,5	250
369,2	485	408,2	1270	334,6	230
366,2	450	406,0	1185	332,2	215
364,0	425	403,0	1105	330,0	205
361,8	405	399,8	1045	328,0	190
359,8	380	397,0	970	325,8	175
356,8	345	393,2	910	325,0 ^u	145
354,0	325	390,0	855	320,0 ^u	135
351,5	300	387,2	795	315,0 ^u	125
		383,0	730		
		380,6	705		

Fortsetzung Tab. 7:

<u>25,0%</u>		<u>25,0%</u>		<u>34,0%</u>	
T	p	T	p	T	p
405,5	1435	346,2	330	369,0	985
401,8	1335	344,8	320	367,5	915
399,2	1235	342,2	295	364,5	835
397,2	1155	340,0	270	360,4	740
394,8	1095	338,8	265	358,8	690
392,0	1030	336,5	250	355,4	640
389,8	965	334,0	230	353,0	580
385,6	890	327,0 ^u	135	349,5	520
383,5	830	319,0 ^u	125	346,2	480
381,0	780	309,0 ^u	115	342,8	420
378,0	730	299,5 ^u	100	339,8	385
375,2	670	290 ^u	85	337,2	345
373,5	645			331,8	285
371,8	630	<u>34,0%</u>		329,5	265
369,0	585	394,8	2090	322,8	210
366,0	555	392,2	1940	322,0	215
364,8	535	389,0	1830	320,2	205
361,8	495	386,5	1675	315,5 ^u	125
358,5	455	384,5	1560	309,4 ^u	115
356,8	435	382,8	1450	300,8 ^u	100
355,5	420	380,2	1375	293,2 ^u	90
352,2	400	377,0	1275	285,0 ^u	75
350,0	375	374,5	1180		
348,0	355	372,0	1090		

Tabelle 8:

Phasengleichgewichte flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig (lg = *) und flüssig-flüssig-gasförmig (llg = u) im ternären System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - trans-Decahydronaphthalin - Wasser: p-T-Daten für x = const an der Phasengrenze; T in °C, p in bar, x in Mol% KW

$$\frac{C_{10H_{12}}}{C_{10H_{18}}} = \frac{8,1}{11,9}$$

$$\underline{2,9\%}$$

T p

397,0	1080
391,0	995
386,2	905
380,8	800
375,5	700
368,5	600
360,0	490
354,2	400
349,8	345
344,7	290

$$\frac{C_{10H_{12}}}{C_{10H_{18}}} = \frac{11,7}{8,3}$$

$$\underline{17,4\%}$$

T p

393,8	1150
388,0	1000
382,0	875
372,5	710
366,2	620
361,0	535
357,0	480
350,8	385
347,8	340

$$\frac{C_{10H_{12}}}{C_{10H_{18}}} = \frac{11,6}{8,4}$$

$$\underline{27,0\%}$$

T p

394,0	1480
386,5	1300
381,8	1180
377,0	1070
373,0	975
361,8	745
357,2	670
352,5	595
347,8	520
344,2	470
341,0	375
339,0	345

Fortsetzung Tab. 8:

$$\frac{C_{10}H_{12}}{C_{10}H_{18}} = \frac{11,1}{8,9}$$

20,5%

$$\frac{C_{10}H_{12}}{C_{10}H_{18}} = \frac{2,6}{17,4}$$

26,5%

$$\frac{C_{10}H_{12}}{C_{10}H_{18}} = \frac{2,6}{17,4}$$

26,5%

T	p	T	p	T	p
398,8	1100	404,8	1435	336,5	255
395,0	1040	401,8	1385	333,2	230
392,0	980	399,8	1310	328,6	205
389,0	920	397,2	1240	325,2	185
384,8	845	394,0	1170	323,0	165
380,8	785	391,0	1095	320,5	155
376,5	715	388,6	1020	317,0	140
371,5	670	385,6	960	323,0 ⁺	140
370,0	645	383,0	885	316,0 ^u	125
365,4	585	380,8	830	313,0 ^u	120
359,0	495	377,8	785	303,5 ^u	105
352,5	415	374,5	720	297,0 ^u	100
350,8	405	371,8	660	291,5 ^u	90
347,0	365	368,8	625	286,0 ^u	80
343,8	330	365,8	570	280,0 ^u	70
340,0	290	363,5	525		
335,2	245	360,2	485		
333,0	225	357,5	450		
331,5	220	355,0	415		
330,2	215	351,0	380		
328,4	205	348,5	350		
324,8 ⁺	140	345,8	325		
321,0 ⁺	130	343,0	295		
316,0 ^u	125	340,0	280		

Fortsetzung Tab. 8:

$$\frac{C_{10}H_{12}}{C_{10}H_{18}} = \frac{7,5}{12,5}$$

26,11%

T	p
401,5	1360
399,8	1305
398,0	1260
395,8	1205
393,0	1130
388,0	1020
385,6	960
382,8	905
379,8	840
375,8	770
371,0	680
368,8	640
364,2	575
361,5	535
360,0	505
356,8	465
353,5	420
351,8	410
348,8	380
345,0	345
343,0	325
340,2	310
336,8	280
331,8	250
328,6	225
325,5	205
322,5	185

$$\frac{C_{10}H_{12}}{C_{10}H_{18}} = \frac{7,5}{12,5}$$

26,11%

T	p
320,5	165
314,0 ^u	120
308,0 ^u	110
298,0 ^u	90
286,0 ^u	80
<u>*22,5%</u>	
400,5	1365
397,5	1255
395,2	1215
392,5	1150
389,2	1075
386,5	1005
384,2	925
381,8	855
380,4	835
378,8	795
376,2	760
371,8	670
365,4	590
363,5	555
358,5	485
354,0	435
351,8	400
347,5	350
344,8	330
344,2	325
341,8	295
337,2	260
335,0	240
329,0	220

$$\frac{C_{10}H_{12}}{C_{10}H_{18}} = \frac{2,6}{17,4}$$

21,03

T	p
402,5	935
400,5	915
397,2	850
396,0	835
394,6	825
392,8	800
390,5	760
387,8	720
383,8	665
381,0	625
379,2	600
375,8	560
372,8	525
370,6	500
369,0	475
365,0	435
362,5	410
360,6	385
354,2	355
353,5	345
348,8	305
345,5	275
339,6	245
336,5	225
321,0 ^u	125
296,0 ^u	90
286,0 ^u	75

*

$$\frac{C_{10}H_{12}}{C_{10}H_{18}} = \frac{9,8}{10,2}$$

Literaturverzeichnis :

- (1) J.D. van der Waals : Zittigsversl. Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam 133 (1894)
- und Ph. Kohnstamm : Lehrbuch der Thermodynamik, Leipzig 1927
- (2) J.R. Kritschewski und P. Bolschakow : Acta Phys. Chem. USSR 14, 353 (1941)
- (3) Z. Alwani u. G. Schneider : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 294 (1969)
- , Dissertation, Universität Karlsruhe 1969
- (4) G. Schneider, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe 1965
- (5) K. Bröllos, K. Peter u. G.M. Schneider : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 682 (1970)
- (6) G.M. Schneider, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 559 (1970)
- (7) Rodd's Chemistry of Carbon Compounds Vol. III A (1971)
- (8) E. Wilhelm : J. Chem. Phys. 58, (9), 3558 (1973)
- (9) P. Debye : Physik. Z. 21, 178 (1920); 22, 302 (1921)
- (10) J.S. Rowlinson : Liquids and Liquid Mixtures, London 1969
- (11) W.J. Gaw and F.L. Swindon : Trans. Farad. Soc. 64, 2023 (1968)

- (12) A.W. Francis : Liquid-Liquid Equilibriums,
New York 1963
- (13) A.W. Francis : Chem. Ing. Sci., 22, 627 (1967)
- (14) K. Tödheide u. E.U. Franck : Z. Phys. Chem.
37, 387 (1963)
- (15) M. Sanchez, H. Lentz : High-Temp.-High Pressures
5, 689 (1973)
- (16) H. Welsch, Dissertation, Universität Karlsruhe
1973
- (17) A. Danneil, K. Tödheide u. E.U. Franck : Chem.
Ing. Tech. 39, 816 (1967)
- (18) D.S. Ziklis (D.S. Tsiklis) and W.J. Maslennikowa :
Dokl. Akad. Nauk SSSR 161, 645 (1965)
V.M. Prochorov : Zh. Fiz. Khim. 44, 12, 2335
(1970)
- (19) H. Lentz u. E.U. Franck : Ber. Bunsenges. Phys.
Chem. 73, 28 (1969)
- (20) A. Coll, Dissertation, Universität Pamplona 1973
- (21) K. Brüllos, K. Peter u. G.M. Schneider : Ber.
Bunsenges. Phys. Chem. 74, 682 (1970)
- (22) J.F. Connolly : J. Chem. Eng. Data 11, 13 (1966)
- (23) R.G. Sulmenov, V.G. Skripka, A.Yu. Namiot : Zh.
Fiz. Khim. 45 (10), 2686 (1971)

- (24) A. Kreglewski : Bull. Acad. Polon. Sci., class III, 5, 667 (1957)
- (25) J.H. Hildebrand and R.L. Scott : The Solubility of Nonelectrolytes, New York 1964
- (26) J. van Dranen : J. Chem. Phys. 20, 1175 (1952)
- (27) R. Kaplan : A.I.Ch.E.J. 14, 821 (1968)
- (28) M. Sanchez : 1971 XV Réunion Bienal de la R.S.E. F.Q., Tarragona
- (29) A.P. Kudchadker, G.H. Alani, B.J. Zwolinski : Chem. Rev. 68, 659 (1968)
- (30) D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1 und 2, Berlin 1964
- (31) R.R. Dreisbach : Physical Properties of Chemical Compounds, Advances in Chemistry Series (Am. Chem. Soc.), Vol. 15 + 22, Washington 1959
- (32) J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird : Molecular Theory of Gases and Liquids, 1965
- (33) F. Franks and D.S. Reid : Thermodynamic Properties, in Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 2, New York - London 1973
- (34) L.W. Flynn and G. Thodos : A.I.Ch.E.J. 8, 362 (1962)
- (35) R.C. Reid and T.K. Sherwood : The Properties of Gases and Liquids, New York 1966

- (36) Landolt Börnstein, Band I (Atom- und Molekularphysik) 3. Teil, Molekeln II, 1951
- (37) H.S. Frank and M.W. Evans : J. Chem. Phys. 13, 507 (1945)
- (38) W.A.P. Luck : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68, 895 (1964)

<u>Verzeichnis der Abbildungen :</u>		Seite
1	Gas-Gas-Gleichgewicht 1. und 2. Art	5
2	Kritische Kurven Flüssig-Flüssig und Flüssig-Gas	7
3	Meßzelle	11
4	Meßraum mit Saphirfenster und Rührer	13
5	Schematischer Aufbau der Gesamtapparatur	16
6	$p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System Fluorbenzol - Wasser	24
7	$p(x)$ - Isothermen im System Fluorbenzol - Wasser	25
8	$p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System 1,4-Difluorbenzol - Wasser	28
9	$p(x)$ - Isothermen im System 1,4-Difluorbenzol - Wasser	29
10	$p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser	31
11	$p(x)$ - Isothermen im System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser	32
12	$p(T)$ - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System cis-Decahydronaphthalin - Wasser	34

13	p(T) - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im System trans-Decahydronaphthalin - Wasser	35
14	p(x) - Isothermen in den Systemen cis- Decahydronaphthalin - Wasser und trans- Decahydronaphthalin - Wasser	36
15	p(T) - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im ternären System (Tetralin zu Decalin = 2,11 zu 1)	40
16	p(x) - Isothermen im ternären System (Tetralin zu Decalin = 2,11 zu 1)	41
17	p(T) - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im ternären System (Tetralin zu Decalin = 1 zu 3)	42
18	p(x) - Isothermen im ternären System (Tetralin zu Decalin = 1 zu 3)	43
19	p(T) - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im ternären System	44
20	p(T) - Grenzkurven für $x = \text{const}$ im ternären System	45
21	Abhängigkeit der Mischungslücke vom Druck im ternären System bei const Temperatur $T = 350^{\circ}\text{C}$	46
22	Abhängigkeit der Mischungslücke vom Druck im ternären System bei const Temperatur $T = 360^{\circ}\text{C}$	47

23	Abhängigkeit der Mischungslücke vom Druck im ternären System bei const Temperatur $T = 370^{\circ}\text{C}$	48
24	Abhängigkeit der Mischungslücke von der Temperatur im ternären System bei const Druck $p = 700 \text{ bar}$	49
25	Kritische Kurven einiger wäßriger Systeme	52
26	$p(x)$ - Isothermen der wäßrigen Systeme von Fluorbenzol, 1,4-Difluorbenzol und Benzol ($x = \text{Gew.}\%$)	54
27	$p(x)$ - Isothermen der wäßrigen Systeme von Fluorbenzol, 1,4-Difluorbenzol und Benzol ($x = \text{Molenbruch}$)	55
28	$T(x)$ - Isobaren der wäßrigen Systeme von Fluorbenzol, 1,4-Difluorbenzol und Benzol ($x = \text{Molenbruch}$)	56
29	$p(x)$ - Isothermen im System trans-Decahydronaphthalin - Wasser ($x = \text{Gew.}\%$)	62
30	$p(x)$ - Isothermen im System 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin - Wasser ($x = \text{Gew.}\%$)	63
31	Schematische Darstellung ternärer Systeme als Funktion der Temperatur für $p = \text{const}$	67
32	Form der Entmischungsfläche im ternären System als Funktion von Druck und Zusammensetzung des organischen Bestandteils der Mischung ($T = 350^{\circ}\text{C}$)	69

- 33 Form der Entmischungsfläche im ternären System als Funktion von Druck und Zusammensetzung des organischen Bestandteils der Mischung ($T = 370^{\circ}\text{C}$) 70
- 34 Die Systeme Wasser - tert.Amylalkohol - Glycerin und Phenol - wasser - Isobuttersäure 71
- 35 Kritische $p(T)$ - Kurven wäßriger Systeme - eine Übersicht 74
- 36 Auftragung des Parameters $\frac{D^2}{V}$ gegen T_{2000} der kritischen Kurven bei 2000 bar 84
- 37 Löslichkeit von Nichteletkrolyten in Wasser als Funktion des Moleküldurchmessers 89

Verzeichnis der Lieferfirmen

- L 1 Carl Freudenberg Simrit-Werk, Weinheim
- L 2 AEG, Berlin-West
- L 3 REO Boris von Wolf, Solingen
- L 4 Badische Industrie-Edelstein Gesellschaft,
Elzach/Schwarzwald
- L 5 Brown Boveri & Cie AG, Lampertheim
- L 6 Deutsche Edelstahl-Werke, Dortmund
- L 7 High Pressure Equipment, Erie, Penn. USA
- L 8 Bourdon Tube Comp., Newton, Conn. USA
- L 9 Intersonde Ltd, Edgware Middx. U.K.
- L 10 Dreyer-Rosenkranz AG, Hannover
- L 11 Knauer & Co. Gmbh, Berlin-West
- L 12 Philips-Elektronik Industrie GmbH, Hamburg
- L 13 Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA
- L 14 Fluka AG, Buchs, Schweiz
- L 15 Schuchardt, Hohenbrunn bei München

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider
danke ich herzlich für die mir
gewährte Unterstützung und die
fördernde Diskussion.

Herrn Prof. Dr. G. Findenegg
danke ich für die Übernahme des
Korreferates und manche Hinweise.

Ich danke allen Institutsangehörigen,
die mir beim Zustandekommen der
Arbeit sehr geholfen haben.

Lebenslauf

Name	Rainer Jockers
Geboren	21. 3. 1944 in Pirmasens
Eltern	Dr. Kurt Jockers Gertrud Jockers
Volksschule	1950 - 1951 in Neckarhausen bei Nürtingen 1951 - 1954 in Ludwigshafen/Rh
Gymnasium	1954 - 1963 in Ludwigshafen/Rh
Studium	1963 - 1970 an der Universität (TH) in Karlsruhe Fachrichtung Chemie Diplomarbeit am Institut für Wasserchemie
Seit 1. 6. 1970	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

